ORSAY
n° d'ordre : 2500

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR ETAT

SPECIALITE : SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. MEYER Peter

SUJET : ETUDE PAR ABSORPTION INFRAROUGE LOINTAIN DE L'ION DE Fe^{2+} ET DE SES INTERACTIONS DANS LES ISOLANTS MAGNETIQUES ORDONNES ET DESORDONNES.

soutenue le 02 OCTOBRE 1981 devant la Commission d'examen

MM. FRIEDEL Président

FARGE

TUCHENDLER

DAY

PEKETTY

ORSAY
n° d'ordre : 2500

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR ETAT

SPECIALITE : SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. MEYER Peter

SUJET : ETUDE PAR ABSORPTION INFRAROUGE LOINTAIN DE L'ION DE Fe^{2+} ET DE SES INTERACTIONS DANS LES ISOLANTS MAGNETIQUES ORDONNES ET DESORDONNES.

soutenue le 02 OCTOBRE 1981 devant la Commission d'examen

MM. FRIEDEL Président

FARGE

TUCHENDLER

DAY

PEKETTY

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Le mémoire que vous tenez en mains résume le travail de moult années effectué dans le laboratoire de Physique des Solides.

Je tiens d'abord à exprimer ma gratitude à M. le Professeur J. Friedel qui, m'ayant déjà accueilli dans ce laboratoire, me fait l'honneur de présider à mon Jury.

C'est M. Y. Farge qui m'a reçu dans son groupe et a dirigé mon intérêt vers les études qui forment aujourd'hui le corps de ce travail. Je le remercie très vivement.

Je suis très reconnaissant à MM. les Professeurs J. Tuchendler et P. Day d'avoir accepté spontanément de faire partie de mon Jury.

Ma gratitude toute spéciale va à Mme le Professeur C.A. Piketty qui a su créer, dans l'équipe d'enseignement dont je fais partie, l'ambiance harmonieuse qui a certainement favorisé mes travaux de recherche. Je suis heureux de la compter parmi les membres de mon Jury.

Ce travail a bénéficié en grande partie de la collaboration étroite et amicale de Mariette Régis, Daniel Petitgrand et Alain Brun. Ce dernier ayant eu, en plus, le mérite certain d'avoir exécuté le travail ingrat de la lecture du manuscrit brut!

Il ne faut pas oublier le rôle de "clarificateur d'idées" que prend la discussion et je tiens à remercier vivement tous ceux qui ont bien voulu m'accorder beaucoup de leur temps : J. Ferré, A.R. Fert et J.A. Nasser, ainsi que toutes les personnes que j'ai pu déranger en demandant conseil.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans le concours aimable de S. Legrand qui a fabriqué tous les échantillons dont nous nous sommes servis; je le remercie ainsi que B. Pajot qui a fourni le matériau semi-conducteur du détecteur.

C'est également, ici, l'occasion d'exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui ont fourni le support technologique nécessaire à la construction de l'appareillage :

MM. Gatebois, Guillory et Wagner, qui ont entrepris les travaux de mécanique ;

M. Boix, dont les appareils électroniques ont fonctionné sans faille pendant toutes ces années ;

MM. Testard et Leny, qui ont "signé" l'équipement cryogénique particulièrement fiable.

Certaines études annexes présentées ici ont nécessité l'utilisation de techniques que je ne possédais pas. Mesdames E. Dartyge et H. Bizouard m'ont initié à l'utilisation des

des appareils qu'elles ont mis à ma disposition : appareillage de diffusion aux petits angles et microsonde. Je les en remercie vivement.

C'est après la rédaction que j'ai pu apprécier le concours exemplaire de toutes les personnes qui se sont chargées de donner naissance à ce cahier. Ainsi j'exprime ma gratitude à Mme Defrance qui n'a pas seulement tapé la majeure partie de ce mémoire -deux chapitres ont été pris en charge très aimablement par Mme Giron et Mme Souffez- mais a parfois poussé la gentillesse jusqu'à revoir ma syntaxe chancelante.

Les beaux dessins sont quasiment tous de la plume habile de Mme Touchant et je lui tire mon chapeau !

Dans le domaine graphique, j'ai également à remercier M. Saint-Martin qui a fait les clichés photographiques.

Dernière étape : le tirage, assuré par Mesdames Thaissen et Dufour, dont la compétence professionnelle n'est égalée que par leur gentillesse. Qu'elles soient assurées de ma reconnaissance.

Constatant le nombre de personnes qui ont contribué à ce travail, je me pose la question :

Est-ce moi l'auteur ?

TABLE des MATIERES

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547316_0008

TABLE des MATIERES

- INTRODUCTION 4
Références bibliographiques 8

- Chapitre 1 : CONSIDERATIONS GENERALES RELATIVES A LA SPECTROSCOPIE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER 10
1.1. L'interférogramme dissymétrique 13
1.2. Les effets de la limitation en excursion de l'interférogramme .. 15
1.3. La relation entre l'échantillonnage de l'interférogramme et la bande passante 17
1.4. L'étendue de la source et son influence sur la résolution 18
1.5. L'influence du bruit de mesure 20
1.5.1. Les différentes sources de bruit 20
1.5.2. L'influence du bruit de mesure sur le spectre calculé .. 22
Références bibliographiques 27

- Chapitre 2 : L'APPAREILLAGE ET SES PERFORMANCES 29
2.1. Introduction 30
2.2. L'interféromètre 31
2.3. L'ensemble cryogénique 34
2.3.1. Les performances cryogéniques visées lors de la conception 34
2.3.2. Le cryostat 35
2.4. Le bolomètre 37
2.4.1. Construction du bolomètre 38
2.4.2. Caractéristiques du bolomètre 39
2.5. La logique de commande de mesure automatique 44
2.6. Les techniques de traitement numérique 44
2.7. Conclusion 46
Références bibliographiques 51

- Chapitre 3 : SPECTROSCOPIE DE L'ION Fe^{2+} ISOLE DANS UN ENVIRONNEMENT OCTAEDRIQUE 53
3.1. Introduction 54
3.2. L'ion Fe^{2+} en champ cubique pur 55
3.2.2. Résultats expérimentaux antérieurs 56
3.2.3. Le spectre de MgO : Fe^{2+} entre 20 et 180 cm^{-1} 58
3.2.4. Discussion 59
3.3. L'ion Fe^{2+} dans une matrice de $CdCl_2$ - l'effet d'une distorsion trigonale du champ cristallin 62
3.3.1. Situation du problème 62
3.3.2. Résultats expérimentaux 66
3.3.3. Interprétation 67
Annexe A 73
Annexe B 74
Annexe C 75
Références bibliographiques 77

- Chapitre 4 : EFFETS DE L'ECHANGE MAGNETIQUE - LE MODE RESONNANT DANS $FeCl_2$ 80
4.1. Introduction 81
4.2. Le mode résonnant antiferromagnétique à basse température 82
4.3. Le spectre d'absorption de $FeCl_2$ sous champ magnétique 85
4.3.1. La phase antiferromagnétique ($H < H_s$) 85
4.3.2. La transition magnétique et la phase mixte 86
4.3.3. La résonance ferromagnétique 88
4.4. Etude du comportement du mode résonnant antiferromagnétique avec la température 89
4.4.1. Introduction 89
4.4.2. Résultats expérimentaux 89
4.4.3. Interprétation dans la région de moyenne température ($7K \leq T \leq 10$ K) 91
4.4.4. La région haute température et le modèle d'amas 91
4.4.4.1. Calcul des énergies d'excitation d'un amas 92
4.4.4.2. Calcul des intensités relatives 94
4.5. Conclusion 96
Références bibliographiques 97

- Chapitre 5 : ETUDE DES EFFETS DE DESORDRE SUBSTITUTIONNEL DANS LE SYSTEME $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ 99

5.1. Introduction 100

5.2. Caractérisation de la composition et de l'homogénéité des échantillons 102

5.2.1. Dosage chimique des échantillons 102

5.2.2. Etude des échantillons par diffusion des rayons X aux petits angles 103

5.2.3. Etude des échantillons de $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ à l'aide de la microsonde à balayage (CAMEBAX) 106

5.3. Résultats des expériences dans l'IRL 107

5.3.1. Les effets de la dilution dans le mode résonnant antiferromagnétique 107

5.3.2. Influence de la dilution sur le champ seuil H_s 108

5.3.3. Discussion et tentative d'une interprétation qualitative 108

5.3.4. Conclusion 113

Références bibliographiques 115

- CONCLUSION 117

- RECAPITULATION GENERALE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 120

INTRODUCTION

L'observation directe de transitions électroniques et d'excitations magnétiques d'un ion magnétique comme Fe^{2+} à basse énergie (5 cm^{-1} < E < 200 cm^{-1}) par la technique d'absorption dans l'infrarouge lointain (IRL) peut donner des renseignements précieux concernant des phénomènes très divers. Ces phénomènes sont liés aussi bien au fait que les propriétés de l'ion de Fe^{2+} dépendent très fortement de son environnement cristallin qu'au fait que l'échange magnétique entre ions de Fe^{2+} est assez anisotrope.

Dans notre étude, nous allons examiner, à partir de spectres d'absorption IRL, l'ion isolé dans une matrice de symétrie cubique parfaite (MgO : Fe^{2+}), l'ion isolé et ses arrangements en paires et triades dans une matrice de symétrie cubique présentant une faible distorsion trigonale ($CdCl_2$: Fe^{2+}) et les effets d'échange magnétique entre ions Fe^{2+} dans $FeCl_2$. Dans ce dernier cas, nous nous intéresserons spécialement aux effets du désordre d'origine thermique et substitutionnelle.

L'ion isolé dans la matrice MgO de symétrie parfaitement cubique a beaucoup intéressé les chercheurs, surtout à cause des résultats inattendus obtenus par les expériences Mössbauer [Leider et Pipkorn, 1] et de RPE [Low et Weger, 2]. Ham [3, 4] et Ham et al. [5] ont élaboré une théorie basée sur l'effet Jahn-Teller dynamique qui expliquait les phénomènes observés jusqu'ici en postulant un abaissement considérable des premiers niveaux excités (environ 100 cm^{-1}) de l'ion Fe^{2+} par blocage partiel de l'interaction spin-orbite. Nos travaux de spectroscopie IRL permettent d'étudier cet aspect de la théorie.

Les composés du type $CdCl_2$ ($FeCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$, etc...) sont intéressants à cause de leur caractère bidimensionnel : des plans à arrangement

triangulaire d'ions métalliques sont empilés selon la séquence ABCABC et faiblement liés entre eux par deux plans de chlore. Cette structure se retrouve également dans les propriétés magnétiques de $FeCl_2$: l'alignement des spins des ions de Fe^{2+} d'un même plan selon l'axe z sous l'influence du champ d'anisotropie et de l'échange ferromagnétique anisotrope, et un couplage antiferromagnétique faible entre plans (ch. 3).

En introduisant de faibles quantités d'ions Fe^{2+} dans une matrice, comme celle de $CdCl_2$, on peut étudier les niveaux d'énergie les plus bas de l'ion isolé, des paires et des triades formées par cet ion. Les mesures en IRL peuvent alors fournir directement la valeur du paramètre d'anisotropie cristalline et permettent de distinguer sa contribution à l'anisotropie globale.

La structure magnétique de $FeCl_2$ intéresse depuis longtemps les chercheurs [Wilkinson et al., 6 ; Ono et al., 7 ; Carrara, 8]. Les propriétés magnétiques de $FeCl_2$ à basse température sont donc assez bien comprises. Nous avons néanmoins constaté certaines incompatibilités entre les valeurs des différents paramètres de l'Hamiltonien de ce système se trouvant dans la littérature. Nous avons donc entrepris des mesures supplémentaires, portant sur le mode résonnant antiferro- et ferromagnétique à basse température et sous champ magnétique, nous permettant de confirmer la valeur de certains paramètres et d'établir un jeu cohérent de ceux-là (ch. 4). Ces paramètres vont nous servir de base dans l'étude des effets du désordre d'origine thermique ou substitutionnelle sur le mode résonnant antiferromagnétique (ch. 4 et ch. 5).

Le problème du désordre thermique dans $FeCl_2$ n'est pas simple comme l'ont montré les mesures de l'aimantation des sous-réseaux [Yelon et Birgeneau, 9] et de l'énergie d'excitation du mode résonnant antiferromagnétique [Jacobs et al., 10] en fonction de la température : contrairement à ce que l'on attend selon une théorie d'ondes de spin, ces deux grandeurs ne sont plus correlées à partir d'environ 7 K. La théorie des champs moléculaires dépendants du temps d'Alben [11] permet d'interpréter les spectres observés jusqu'à environ 11 K. L'apparition d'une structure de plus en plus riche dans les spectres à plus haute température nous obligera à développer un modèle à excitations localisées.

Le désordre substitutionnel présent dans le système $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$, que nous avons étudié à des concentrations de x allant de 0 à 0,98 donne lieu à

des phénomènes ressemblant, superficiellement, à ceux causés par le désordre thermique :

- abaissement de l'énergie d'excitation du mode antiferromagnétique,
- élargissement de la raie d'absorption,
- apparition de structures (moins riches que dans le cas du désordre thermique).

Les théories des systèmes magnétiques planaires désordonnés [Fujiwara, 12, 13 ; Buyers et al, 14 ; Wiltshire et Hayes, 15] décrivent en gros assez bien les excitations magnétiques dans tout le domaine de dilution et dans toute la zone de Brillouin. Elles échouent néanmoins en ce qui concerne deux détails que nous avons mis en évidence :

- elles ne prévoient pas la variation non linéaire de l'énergie de l'excitation avec x ;
- elles prévoient une pente initiale ($x \approx 0$) de cette variation beaucoup trop faible.

Notre hypothèse est que ces défaillances ont leur origine dans le fait que ces théories ne tiennent pas compte de la variation des paramètres cristallins qui accompagne le plus souvent la dilution. Nous tenterons de vérifier cette hypothèse en faisant appel aux résultats d'expériences sous pression hydrostatique qui relient la variation des paramètres cristallins aux paramètres d'échange magnétique et d'anisotropie cristalline.

Les mesures d'absorption dans le domaine envisagé sont rendues difficiles par la faiblesse en intensité des sources à spectre continu. Ce fait entraîne des problèmes de rapport signal/bruit. Nous avons donc essayé de porter un soin particulier au choix et à la mise en oeuvre de la méthode spectroscopique la mieux adaptée au problème :

- la transformée de Fourier

  Cette méthode (ch. 1) offre la possibilité d'utiliser le temps de mesure, dont dépendent en gros la résolution spectrale et le rapport signal/bruit, d'une façon efficace grâce à son caractère multiplex. Son désavantage majeur est l'obligation d'utiliser un calcul sur odinateur pour obtenir le spectre.

- l'interféromètre de Michelson

  L'avantage principal de l'interféromètre par rapport à d'autres

spectromètres est sa grande étendue, mesure en quelque sorte du "débit d'information" dont un appareil optique est capable.

- l'ensemble cryogénique et le système de mesure d'intensité

L'observation d'excitations magnétiques à très basse énergie oblige à des températures d'échantillon de quelques K et rend souhaitable la possibilité d'appliquer un champ magnétique. Notre appareillage permet des températures d'échantillons entre environ 1 K et 20 K et des intensités du champ magnétique allant jusqu'à 5 T. L'existence d'un ensemble cryogénique performant fait paraître tout naturel le choix d'un détecteur bolométrique au Ge : Ga intégré dans cet ensemble. Ce détecteur présente le meilleur compromis entre la mise en oeuvre technique d'une part et d'une bonne sensibilité et d'un excellent rapport signal/bruit d'autre part (ch. 2).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION

[1] H.R.LEIDER et D.N.PIPKORN
Phys.Rev.,165, N°2, 494-500, (1968)

[2] W.LOW et M.WEGER
Phys.Rev., 118, N°5, 1119-1130, (1960)

[3] F.S.HAM
Phys.Rev., 138, N°6A, 1727-1740, (1965)

[4] F.S.HAM
Phys.Rev., 160, N°2, 328-333, (1969)

[5] F.S.HAM, W.M.SCHWARZ et M.C.M.O'BRIEN
Phys.Rev., 185, N°2, 584-567, (1969)

[6] E.L.WILKINSON, R.L.HARTMAN et J.G.CASTLE
Phys.Rev., 171, 299-301, (1968)

[7] K.ONO, A.ITO et T.FUJITA
J.Phys.Soc.Japan, 19, N°11, 2119-2126, (1964)

[8] P.CARRARA
Thèse, ORSAY (1968)

[9] W.B.YELON et R.J.BIRGENEAU
Phys.Rev.B, 5, N°7, 2615-2621, (1972)

[10] I.S.JACOBS, S.ROBERTS et P.E.LAWRENCE
J.Appl.Phys., 36, 1197-1198, (1965)

[11] R.ALBEN
J.Phys.Soc.Japan, 26, N°2, 261-278, (1969)

[12] T.FUJIWARA
J.Phys.C:Solid State Phys., 10, 5035-5041, (1977)

[13] T.FUJIWARA
J.Phys.C:Solid State Phys., 10, 1039-1050, (1977)

[14] W.J.L.BUYERS, D.E.PEPPER et R.J.ELLIOTT
J.Phys.C:Solid State Phys., 5, 2611-2628, (1972)

[15] M.C.K.WILTSHIRE et W.HAYES
J.Phys.C:Solid State Phys., 11, 3701-3713, (1978)

CONSIDERATIONS GENERALES RELATIVES A LA SPECTROSCOPIE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER

1.1. L'interférogramme dissymétrique.

1.2. Les effets de la limitation en excursion de l'interférogramme.

1.3. La relation entre l'échantillonnage de l'interférogramme et la bande passante.

1.4. L'étendue de la source et son influence sur la résolution.

1.5. L'influence du bruit de mesure.

1.5.1. Les différentes sources de bruit.

1.5.2. L'influence du bruit de mesure sur le spectre calculé.

Références bibliographiques

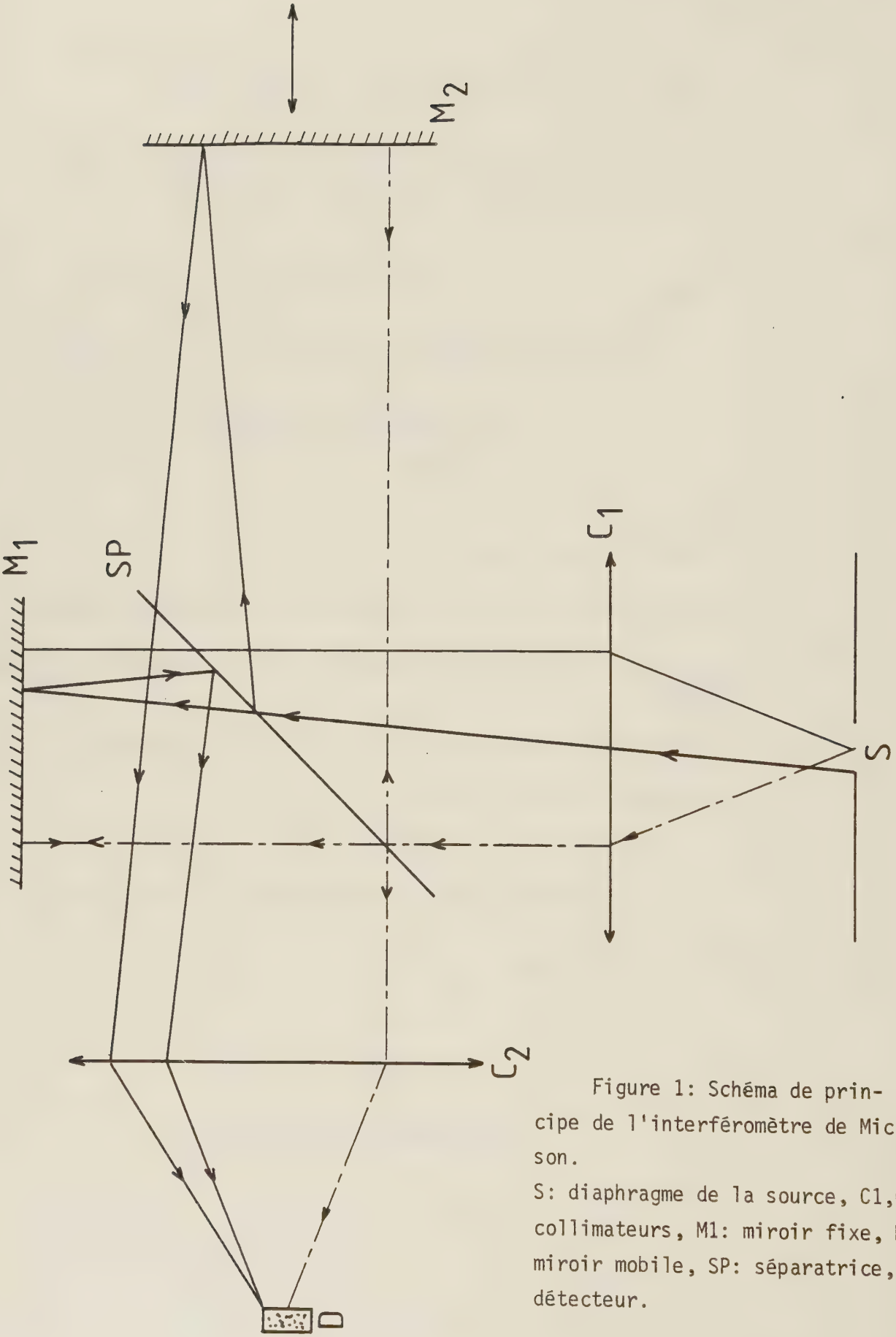


Figure 1: Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.
S: diaphragme de la source, C1,C2: collimateurs, M1: miroir fixe, M2: miroir mobile, SP: séparatrice, D: détecteur.

CHAPITRE 1

1. CONSIDERATIONS GENERALES RELATIVES A LA SPECTROSCOPIE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER.

Dans ce chapitre, à caractère introductoire, nous tenterons de montrer comment l'interaction entre les propriétés mathématiques de la transformée de Fourier et les limitations des appareils physiques qui l'opèrent conditionnent la qualité des spectres obtenus par cette méthode. Les conclusions que nous pouvons ainsi dégager vont nous permettre de choisir au mieux les éléments de notre appareillage et ses conditions de perfectionnement. Ce qui suit est pertinent pour un grand nombre d'interféromètres, toutefois nous allons baser notre discussion sur le type d'appareil utilisé dans cette étude : l'interféromètre de Michelson. Cet appareil (fig 1) appartient à la classe des interféromètres à deux ondes. Supposons que la source émette une onde lumineuse plane d'amplitude complexe

$$E(x,t) = E_0.\exp\{i(\omega t - 2\pi x\nu)\} \qquad (1)$$

ω = pulsation du vecteur électrique

ν = nombre d'onde = $1/\lambda$

x = lieu considéré sur la trajectoire

Cette onde rencontre la séparatrice SP supposée non absorbante transmettant la fraction T et réfléchissant la fraction R de la lumière. L'onde transmise est réfléchie par le miroir M_2 et arrive de nouveau sur la séparatrice ayant parcouru le chemin x_2. Elle est en partie (R) réfléchie vers le détecteur D et se recombine avec la partie transmise (T) de l'onde ayant parcouru la branche 1. Le détecteur reçoit donc l'amplitude

$$E_D = E_0.R.T.[\exp\{i(\omega t - 2\pi x_1\nu)\} + \exp\{i(\omega t - 2\pi x_2\nu)\}] \qquad (2)$$

qui correspond à une intensité, donc un signal détecté

$$P_D(x) = |E_D|^2 = 2E_o^2|R \cdot T|^2 \cdot [1 + \cos 2\pi(x_1 - x_2).\nu] \qquad (3)$$

$P_D(x)$ est une fonction périodique de $x = x_1 - x_2$ de fréquence $f(\nu) = 2\pi\nu$. Dans le cas d'une source d'une densité spectrale $E_o^2 = B(\nu)\, d\nu$ chaque élément spectral $B(\nu)\, d\nu$ sera donc marqué par une fréquence de modulation $f(\nu)$ distincte, donnant lieu à une puissance détectée :

$$dP_D(x) = 2B(\nu).\eta.[1 + \cos 2\pi\nu\, x]\, d\nu \qquad (4)$$

où η est l'efficacité de la séparatrice qui en général dépend de ν :

$$\eta = \eta(\nu) = |R.T|^2$$

où R est le taux de réflexion et T celui de la transmission de la séparatrice.

D'habitude, on appelle interférogramme I(x) la somme spectrale de la partie variable de dP_D

$$I(x) = \int_0^\infty dP_D(x) = 2\int_0^\infty B(\nu)\, \eta(\nu)\, \cos(2\pi\nu x)\, d\nu \qquad (5)$$

I(x) n'est rien d'autre que la transformée de Fourier en cosinus de la densité spectrale incidente. Pour retrouver les éléments spectraux $B(\nu)\, d\nu$, il suffit donc de trier I(x) selon les fréquences $f(\nu)$ marquant chaque élément. Autrement dit, effectuer la transformée de Fourier de I(x) :

$$B(\nu).\eta(\nu) = 2\int_0^\infty I(x)\, \cos(2\pi\nu x)\, dx \qquad (6)$$

Equ.(6) restitue donc à un facteur $\eta(\nu)$ près le spectre de la source. L'adaptation à l'application qui nous intéresse, la spectroscopie par absorption, est aisée : l'échantillon ayant le spectre $S(\nu)$ est inséré soit à l'entrée, soit à la sortie de l'interféromètre. On obtient au lieu de (5), l'interférogramme

$$I_S(x) = 2\int_0^\infty S(\nu).I(\nu).\eta(\nu)\, \cos(2\pi\nu x)\, d\nu \qquad (5')$$

En faisant le rapport entre les transformées de $I_s(x)$ et de I(x), on récupère le spectre d'absorption tout en se libérant de la répartition spectrale de la source $B(\nu)$ et de l'influence de la séparatrice :

$$S(\nu) = \frac{TF\{I_S(x)\}}{TF\{I(x)\}} \qquad (6')$$

Ici, TF signifie l'opération de la transformation.

La détermination de la transformée réelle d'une fonction paire se trouve compliquée lors d'une expérience réelle par plusieurs considérations physiques. Nous allons discuter rapidement ces effets qui vont modifier (5) et montrer les limites qu'ils posent sur la connaissance du spectre $B(\nu)$.

- L'interférogramme (5) n'est pas connu en dehors des limites d'enregistrement $|x| \leq L$.
- Le diaphragme d'entrée de l'interféromètre n'est pas infiniment petit. L'onde envisagée en (1) ne sera plus réellement plane.
- Mises à part certaines méthodes d'enregistrement analogiques, ne permettant d'ailleurs qu'un traitement par analyse harmonique très limité, (5) n'est connu que par échantillons à des valeurs discrètes de x.

Ces trois derniers effets vont poser des limitations fondamentales. Il s'y ajoute des effets plutôt instrumentaux :

- l'interféromètre n'est pas parfaitement aligné. Aussi, la mesure de x peut être affectée d'une erreur systématique si la vis d'entraînement présente un défaut de linéarité ou si le point I(0) est mal déterminé. L'effet sera en général une dissymétrie plus ou moins marquée de (5) ;
- I(x) est affecté d'un bruit, c'est-à-dire de fluctuations statistiques du signal fourni par le détecteur.

1.1. L'interférogramme dissymétrique.

Si l'interféromètre est mal aligné ou I(0) n'est pas connu, I'(x) n'est plus une fonction symétrique et on ne pourra plus représenter $B(\nu)$ par une transformée de Fourier en cosinus. Ceci nous oblige à considérer la transformée de Fourier complexe.

Une fonction complexe à argument réel quelconque peut être représentée en toute généralité par une somme de fonctions réelles, paires et impaires, et de fonctions imaginaires, paires et impaires :

$$f(x) = S_1(x) + AS_1(x) + i(S_2(x) + AS_2(x)) \qquad (7)$$

avec $S(x) = S(-x)$ et $AS(x) = -AS(-x)$.

Sa transformée de Fourier complète est :

$$F(\nu) = 2\int_0^\infty S_1(x)\cos(2\pi\nu x)\,dx + 2i\int_0^\infty S_2(x)\cos(2\pi\nu x)\,dx + 2i\int_0^\infty AS_1(x)\sin(2\pi\nu x)\,dx - 2\int_0^\infty AS_2(x)\sin(2\pi\nu x)\,dx \qquad (8)$$

Puisque I'(x) mesure une intensité, donc une fonction réelle, nous pouvons écrire la transformée en I'(x) comme

$$B'(\nu) = 2\int_0^\infty S_1(x)\cos(2\pi\nu x)\,dx + 2i\int_0^\infty AS_1(x)\sin(2\pi\nu x)\,dx \qquad (8')$$

$$= X + i\,Y$$

On voit donc une partie de l'information, celle qui correspond à la partie antisymétrique de I', passer dans la partie imaginaire du spectre complexe. Le vecteur B'(ν) a une "phase" non nulle par rapport au cas idéal proposé au départ.

Une fois réalisé un réglage optimal de l'interféromètre, il est possible d'éliminer ce défaut par des corrections a posteriori. La formule de B' suggère deux méthodes :

- la première, proposée par Forman et al [1] consiste à déterminer la phase en fonction de ν par une transformée de Fourier complète, mais sommaire, en n'utilisant qu'une petite partie de I' autour de x = 0 :

$$\phi(\nu) = -\arctan x/y \qquad (9)$$

On convolue ensuite l'interférogramme avec la transformée de Fourier de $\phi(\nu)$

$$\varphi(x) = TF\{\phi(\nu)\} = \int_{-\infty}^{\infty}\phi(\nu)\exp\{-2\pi i\nu x\}\,d\nu \qquad (9')$$

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I'(u)\,.\,\varphi(x-u)\,du \qquad (10)$$

Cette opération symétrise I'(x). On procède ensuite à une transformée simple en cosinus. De premier abord, cette méthode semble présenter un gain de temps de mesure, puisqu'on n'a besoin que de la moitié de I'(x) (plus une petite partie de part et d'autre du zéro) et un gain en temps de calcul. Si ce dernier avantage est sans objet depuis l'apparition de l'algorithme de transformée rapide, proposé d'abord par Good [2] et adapté à la transformée de Fourier par Cooley et Tukey [3] (voir aussi une présentation très didactique par J. Connes [4]), le

premier est fortement réduit par la présence de bruit dans l'interférogramme, puisque la correction ne concerne que les défauts de symétrie systématiques.

C'est pourquoi nous avons utilisé une deuxième méthode moins sophistiquée : on enregistre la totalité de l'interférogramme (dans les limites physiques) et obtient le spectre cherché après transformée complexe en calculant le module du vecteur de la transformée

$$B(\nu) = \sqrt{X^2 + Y^2} \qquad (11)$$

L'information redondante n'est pas tout à fait inutile, puisqu'elle contribue à augmenter le rapport signal sur bruit comme va apparaître plus tard dans cette discussion.

1.2. Les effets de la limitation en excursion de l'interférogramme.

En pratique, on enregistre l'interférogramme dans les limites $-L \leq X \leq +L$. L'interférogramme obtenu peut s'exprimer comme le produit

$$I'(x) = I(x).T(x, L) \qquad (12)$$

où T(x, L) présente la fonction rectangulaire :

$$T(x, L) = \begin{cases} 1 \; ; \; |x| \leq L \\ 0 \; ; \; |x| > L \end{cases} \qquad (13)$$

Pour apprécier l'influence de cette coupure sur le spectre reconstitué, considérons un spectre d'émission comportant une raie infiniment fine centrée à ν_o (et $-\nu_o$ ...). Le spectre correspondant est donc :

$$B(\nu) = \frac{1}{2}\{\delta(\nu - \nu_o) + \delta(\nu + \nu_o)\} \qquad (14)$$

ayant l'interférogramme idéal $I(x) = \cos 2\pi\nu_o x$ où, avec une coupure à $\pm L$, l'interférogramme tronqué $I'(x) = I(x) \cdot T(x, L)$, qui est l'interférogramme que l'on aurait enregistré réellement. La transformée de $I'(x)$ nous retourne non pas $B(\nu)$, mais :

$$B'(\nu) = \frac{1}{2}(\delta(\nu - \nu_o) + \delta(\nu + \nu_o)) \otimes TF\{T(x, L)\} \qquad (14')$$

Ici, $\otimes$ signifie l'opération de convolution et $TF\{T(x, L)\}$ est la fonction :

$$2L \cdot \mathrm{sinc}(2\nu L) = 2L.\sin(2\pi\nu L) \,/\, 2\pi\nu L \qquad \text{(fig 2)}$$

Cette convolution avec la fonction d'appareil primitive sinc affecte la raie initiale de deux façons :

- au lieu de la largeur initiale nulle, la largeur de B' est maintenant celle de la fonction $\mathrm{sinc}(2\nu L)$ et
- on constate des suroscillations gênantes sur les pieds de la raie qui sont dues

aux extrema subsidiaires très importants. Le premier, par exemple, est négatif et vaut environ 20 % du pic central.

La conséquence pour le spectre obtenu en est la suivante : la résolution réalisable est limitée par la largeur à mi-hauteur de la fonction sinc. Selon le critère de Rayleigh, on peut encore distinguer deux raies pas plus rapprochées que de $\Delta = 2\nu_{1/2}$. En utilisant la valeur du tableau I, on obtient :

$$\Delta = 1{,}9 / \pi . L = 0{,}6 / L$$

La conclusion pratique est que la résolution optimale en absence de bruit dépend uniquement de la différence de la marche optique maximale et on retiendra la relation simplifiée :

$$\Delta = 1 / 2.L \qquad (15)$$

	Largeur à mi-hauteur	Premier minimum	Premier maximum	2.Minimum	2.Maximum	5.Maximum
a) $\mathrm{sinc}(\xi)$	1,9	- 0,22	0,13	- 0,09	0,07	0,03
b) $\mathrm{sinc}^2(\xi/2)$	2,8	0	0,05	0	0,02	$3{,}4.10^{-3}$
c) $J_{5/2}$	3,0	- 0,04	0,01	$-5{,}7.10^{-3}$	3.10^{-3}	2.10^{-4}

Tableau I : Les caractéristiques des fonctions appareil a) sinc(ξ), sinc (ξ/2) c) $J_{5/2}(\xi)$ en fonction de l'argument $\xi = 2\pi\nu x$.

Les extrema secondaires de la fonction d'appareil primitive peuvent être considérés comme dûs à la coupure trop brusque aux limites ± L. On peut les atténuer fortement par un procédé connu sous le nom d'apodisation. Le principe est simplement la réduction du "contenu harmonique" de la fonction de coupure en multipliant I'(x) par une fonction plus lisse dont la valeur aux points ± L est exactement nulle. La figure 2 montre en plus de la fonction sinc déjà discutée,(a), deux autres fonctions d'appareil apodisées avec les fonctions de coupure correspondantes. Une fonction (b) qui n'est autre que celle d'un monochromateur à fentes idéal classique : $\hat{A}(\nu) = \mathrm{sinc}^2(\nu L)$ qui est la TF de la fonction de coupure triangulaire :

$$A(x, L) = 1 - |x| / L \quad ; \qquad |x| \leq L \quad \text{et} \quad \text{une fonction (c) :}$$

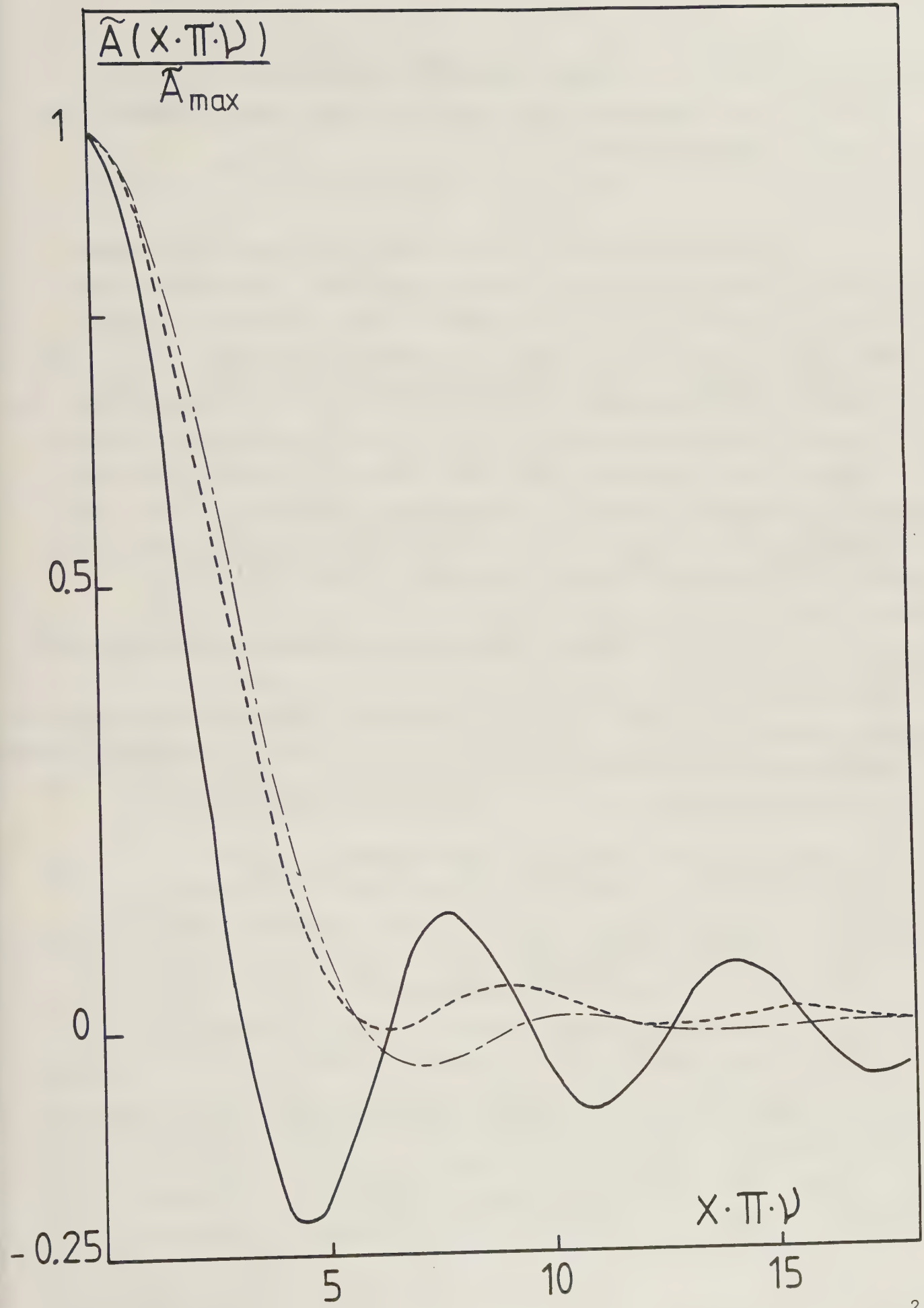


Figure 2: Trois fonctions d'appareil simples: a)____:sinc(ξ); b)____: $sinc^2(\xi/2)$;

$$\tilde{A}(\nu) = (2\pi\nu L)^{-5/2} J_{5/2}(2\pi\nu L)$$

où $J_{5/2}$ est la fonction de Bessel d'ordre 5/2. Cette fonction d'appareil est due à la fonction de coupure

$$A(x, L) = (1 - (\frac{x}{L})^2)^2; \quad |x| \leq L.$$

En se référant au tableau I, on ne trouve que peu de différence entre l'une ou l'autre des fonctions. Retenons toutefois que l'apodisation se fait toujours aux dépens de la résolution comme on peut le constater en comparant les largeurs à mi-hauteur indiquées dans le tableau I. Bon nombre d'autres fonctions d'apodisation ont été proposées dans la littérature et leurs propriétés ne sont pas tellement différentes de celles que nous venons de considérer. Filler [5] a proposé une méthode de construction pour ces fonctions permettant le meilleur compromis entre résolution et contributions faibles en dehors du pic principal. (Voir aussi Kaiser et Reed [6] qui proposent des techniques de filtrage digital adaptables au problème de l'apodisation). Dans notre étude, nous avons utilisé la fonction (c) qui semblait donner un aspect légèrement meilleur aux spectres.

1.3. La relation entre l'échantillonnage de l'interférogramme et la bande passante.

Le traitement de l'interférogramme par l'ordinateur impose un échantillonnage de I(x) suivant x. Mathématiquement, on peut représenter cet échantillonnage à des valeurs de x discrètes et équidistantes de Δx par la "multiplication" de I(x) par une fonction connue sous le nom de "peigne de Dirac" :

$$\text{Ш}(ax) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(ax - n) = \frac{1}{|a|} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - \frac{n}{a}) \qquad (16)$$

$$I'(x) = \text{Ш}(\frac{x}{\Delta x}) \cdot I(x) \qquad (17)$$

L'expression (16) a deux propriétés intéressantes :

- 1/ à un facteur d'échelle près, elle est sa propre transformée de Fourier :

$$TF\{\text{Ш}(ax)\} = \frac{1}{a}\text{Ш}(\nu/a) \qquad (16')$$

- 2/ sa convolution avec une fonction f(x) duplique celle-ci avec le même espacement Δx :

$$\text{Ш}(\frac{x}{\Delta x}) \otimes f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f(x - n\Delta X) \qquad (16")$$

Ces deux propriétés permettent d'exprimer la TF de (17) de la façon suivante :

$$\begin{aligned} TF\{I'(x)\} &= TF\{\sqcup\!\sqcup\!\sqcup\left(\frac{x}{\Delta x}\right)\} \otimes B(\nu) \\ &= \Delta x \,.\sqcup\!\sqcup\!\sqcup(\nu - \Delta x) \otimes B(\nu) \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} B\left(\nu - \frac{n}{\Delta x}\right) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n(\nu) \end{aligned} \qquad (17)$$

Dans cette suite infinie, les $B_n(\nu)$ sont se recouvrir si on n'impose pas un Δx pour une limite supérieure du nombre d'onde ν_{max} donnée de sorte que

$$2\nu_{max} \leq 1/\Delta x \quad \text{ou} \quad \Delta x \leq 1/2\nu_{max} \qquad (18)$$

Cette relation ou théorème d'échantillonnage de Shannon [7] présente une limite fondamentale dans la théorie de la communication de l'information. Si on se proposait, par exemple, d'effectuer la mesure d'une sinusoïde, v = A.sin(ω,u), le théorème d'échantillonnage exige qu'on prenne au moins deux échantillons de v si on veut connaître A et ω. La figure 3 donne une illustration de trois cas : l'échantillonnage insuffisant, l'échantillonnage selon (18) et le suréchantillonnage. Dans la pratique, on va donc toujours limiter expérimentalement la répartition spectrale de façon à avoir $B(\nu) = 0$ pour $\nu \geq \nu_{max}$ en interposant un filtre passe-bas en énergie dans le chemin optique et choisir le pas d'échantillonnage compatible avec (18).

Un exemple pratique montre la façon de procéder : on cherche à déterminer un spectre dans la région spectrale entre 25 cm^{-1} et 50 cm^{-1}. Un filtre passe-bas convenable pour cette gamme est le KBr qui a une fréquence de coupure d'environ 65 cm^{-1} à 4,2 K. Le pas d'échantillonnage maximum est donc $x = 1/2 \cdot 65\ cm^{-1} = 79\ \mu m$. On choisira 80 μm comme pas d'échantillonnage.

1.4. L'étendue de la source et son influence sur la résolution.

Dans le cas d'un interféromètre réel, le diaphragme d'entrée a une dimension finie. Le faisceau entrant ne provient donc pas d'un point et la vraie différence de marche optique n'est plus celle qui est déterminée par le pinceau parallèle à l'axe optique. Il y aura donc une erreur sur la détermination du nombre d'onde dans le spectre. De plus, la fourchette des différences de marche optique

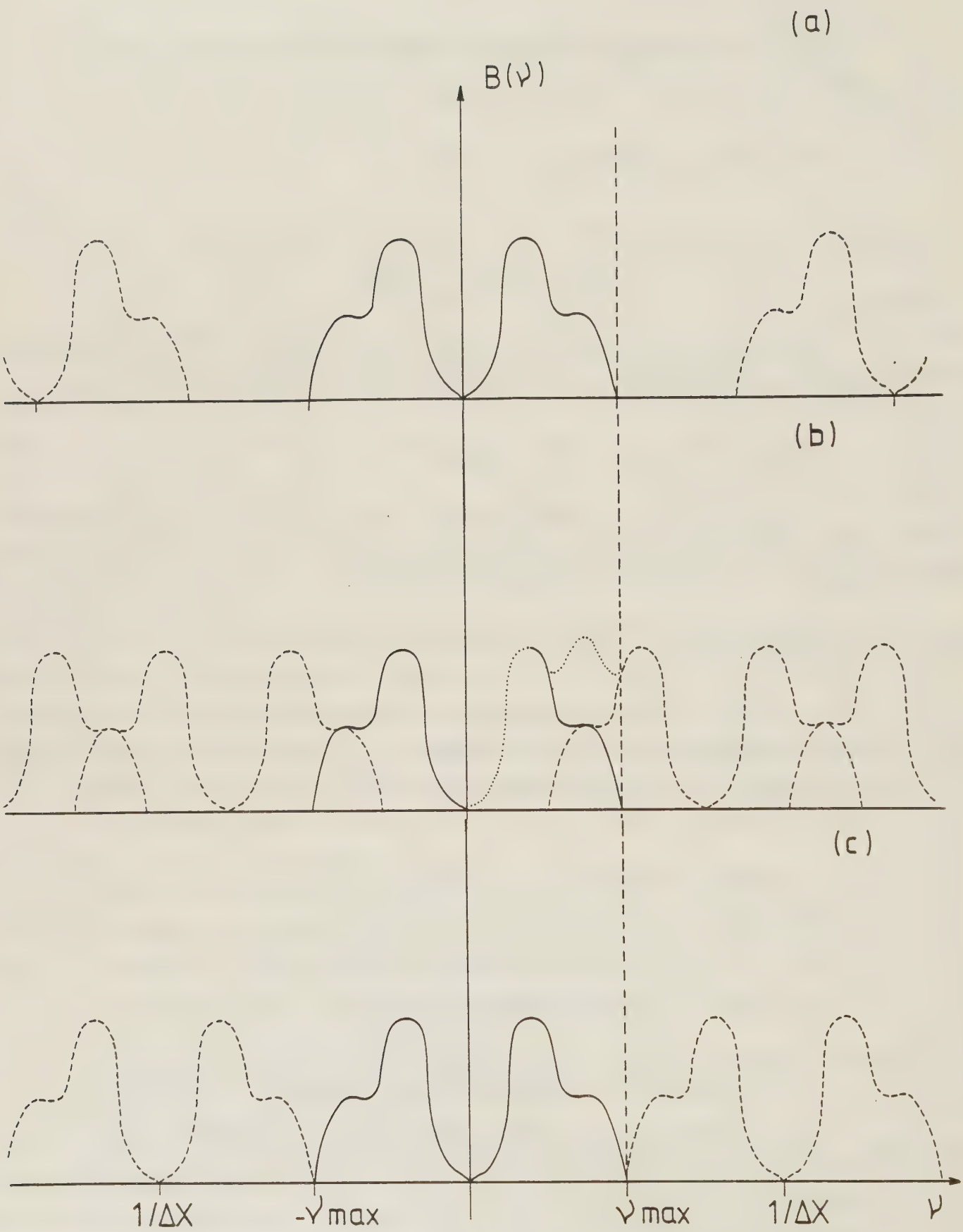


Figure 3: Influence du pas d'échantillonnage schématisée.a) suréchantillonnage, b) souséchantillonnage (recouvrement d'ordre), c) échantillonnage limite.

pour une position donnée du miroir mobile provoque un élargissement de la fonction d'appareil comme l'a montré J. Connes [8]. Soit Ω l'angle solide soustendu par la source et le collimateur. La résolution du spectre

$$R = \nu / \Delta\nu$$

se trouve limité par

$$R_{max} = 2\pi/\Omega \qquad (19)$$

Cette limitation n'est pas très grave dans le cas de la spectroscopie dans l'infrarouge lointain comme le montre l'examen des caractéristiques de l'interféromètre utilisé que l'on peut regarder comme représentatives pour ce genre d'appareil. On peut choisir trois diamètres de diaphragme devant la source : $\varnothing_1$ = 3 mm, $\varnothing_2$ = 5 mm et $\varnothing_3$ = 10 mm. La distance focale F du collimateur est de 110 mm et l'angle solide soustendu par l'optique est

$$\Omega = \pi/4 \cdot \left(\frac{\varnothing}{F}\right)^2 \qquad (19')$$

Pour les trois diamètres de diaphragme, on obtient donc des angles solides de $\Omega_1 = 5{,}8\ 10^{-4}$ srd, $\Omega_2 = 1{,}6\ 10^{-3}$ srd et $\Omega_3 = 6{,}5\ 10^{-3}$ srd, autorisant des résolutions de :

$$R_i = 2\pi/\Omega_i = 10^4 \ , \ 4.10^3 \quad \text{et } 10^3 \text{ env.}$$

Ces valeurs sont largement supérieures à celles des résolutions que nous avons utilisées dans la gamme d'énergie où nous avons travaillé ($\Delta\nu \geq 0{,}25$ cm^{-1}, ν = 5 - 250 cm^{-1}).

On voit également que, si on prend comme mesure de différence de marche optique celle des faisceaux parallèles à l'axe optique, on surestime en moyenne les valeurs de x par un facteur constant, J. Connes [8] :

$$x_{vrai} = x_{mesuré}\ (1 - \Omega/4\pi) \qquad (20)$$

En conséquence, toutes les fréquences du spectre calculé se trouvent déplacées vers les plus basses énergies par un facteur d'échelle constant :

$$\nu = \nu_{vrai}(1 - \Omega/4\pi) \qquad (20')$$

Ici, on peut déjà faire une première comparaison des performances d'un interféromètre de Michelson et d'un spectromètre classique à fentes. L'étendue d'un appareil optique est définie par le produit entre l'angle solide Ω et la surface

du diaphragme d'entrée A :

$$E = A \cdot \Omega \qquad (21)$$

Elle constitue en quelque sorte une caractéristique du débit d'information dont l'appareil est capable. L'étendue de l'interféromètre de Michelson peut s'écrire avec (19), tenant compte du fait que la moitié de l'intensité incidente est renvoyé sur la source, par :

$$E_M = A \cdot \pi/R \qquad (21')$$

Comparons-la avec celle du spectromètre à réseau : l'angle solide soustendu dans cet appareil est :

$$\Omega_R = l \cdot h/f^2 \qquad (22)$$

l = largeur de la fente de sortie, h = hauteur de la fente de sortie et f = distance focale du collimateur. La largeur l, la focale f avec la dispersion $d\theta/d\nu$ du réseau déterminent la résolution R

$$l = f \cdot \frac{d\theta}{d\nu} \Delta\nu = f \cdot \frac{d\theta}{d\nu} \nu/R$$

(22) devient donc

$$\Omega_R = h/f \cdot 1/R \cdot \frac{d\theta}{d\nu} \cdot \nu \qquad (22')$$

En règle générale, $\nu.\frac{d\theta}{d\nu}$ est proche de l'unité dans un spectromètre à réseau. L'étendue est donc

$$E_R = (A/R)\ (h/f) \qquad (21")$$

Dans les spectromètres à réseau destinés à l'infrarouge lointain, h/f dépasse rarement 1/30, d'où l'avantage énorme et bien connu de l'interféromètre de Michelson dans l'infrarouge lointain où l'intensité des sources est très faible.

1.5. L'influence du bruit de mesure

1.5.1. Les différentes sources de bruit

Les fluctuations dans le temps de I(x) que l'on peut constater en enregistrant sa valeur à une position fixe du miroir de l'interféromètre, x_1, ont des origines diverses. On peut les classer comme suit :

- le bruit de photons, émission du corps noir.

Ce bruit a ses origines dans le caractère aléatoire d'émission du rayonnement d'un corps noir. En spectroscopie infrarouge lointain, la source la plus

importante de ce type de bruit est le spectromètre lui-même qui se trouve normalement à la température ambiante (300 K) et dont le rayonnement est détecté avec une étendue parfois considérable. L'insertion entre le détecteur, fonctionnant en général à très basse température, et le spectromètre de guides de lumière, de caches et de filtres passe-bas en énergie refroidis est impératif si on veut réduire suffisamment le bruit dû à ce rayonnement. Par exemple, un détecteur ayant une surface sensible A reçoit sous un angle solide Ω dans la direction θ par rapport à la normale de la surface émettrice à la température T une puissance de bruit par bande passante Δf :

$$P_{br} = 2.77\ 10^{-18}\ T^{5/2}\{\Omega\cos\theta.A.\Delta F[J(X_1) - J(X_2)]\}^{1/2} \qquad (23)$$

(Putley et Martin [9])

où

$J(x_i) = \int_0^{x_i} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)} dx$; $x_i = h\nu\ c/kT$, la limite de la bande passante en énergie du rayonnement. Pour Ω = 0,2 srd, A = 1 cm , f = 1 Hz et une bande d'énergie comprise entre 0 et 100 cm^{-1}, on aura :

$$P_{br} = 3,6\ .\ 10^{-13}\ W$$

ce qui constitue une limite supérieure du bruit tolérable. Ω peut être rendu plus faible d'un facteur 100 par application des principes décrits plus haut.

- Le bruit de source - scintillement

On connaît mal le spectre de bruit des sources les plus utilisées en infrarouge lointain : les arcs à mercure haute pression. Il semble néanmoins que le bruit prépondérant est à haute fréquence par rapport aux fréquences de détection synchrone utilisées et de ce fait il n'est pas gênant. On constate également souvent des fluctuations d'origine thermique et des fluctuations à moyenne fréquence dues à l'instabilité de l'arc. Elles sont généralement de faible amplitude à condition de bien réguler le courant et d'attendre l'équilibre thermique de l'arc. Ces fluctuations ne sont pas reproductibles, même entre les différents exemplaires du même modèle d'arc.

- Le bruit du détecteur

L'origine du bruit produit par le détecteur dépend de sa nature. En infrarouge lointain, on utilise souvent des bolomètres fonctionnant à basse température (carbone, germanium). Un bruit toujours présent est le bruit thermique (bruit de

Johnson) qui vient du fait que le bolomètre (... et sa résistance de charge) constituent un corps noir et rayonne avec une puissance totale de bruit de

$$P_{br} = 4 \cdot k \cdot T \cdot \Delta f \qquad (24)$$

Le courant de mesure qui traverse le bolomètre produit des bruits divers qui proviennent principalement des contacts d'amenée de courant et des courants de surface qui dépendent fortement de son état mécanique [10].

- Le bruit d'amplification

L'utilisation d'amplificateurs à détection synchrone de bonne qualité rend cette source de bruit négligeable devant le bruit de détecteur. Un amplificateur PAR 128, utilisé dans des conditions optimales, a un facteur de bruit inférieur à 0,1 dB.

- Le bruit de conversion digitale

Mis à part les défauts de linéarité, de gain et de zéro des appareils numérisants, il ne reste que l'incertitude fondamentale de toute digitalisation, à savoir $\Delta V = \pm 0{,}5$ sur le digit de plus faible poids. Pratiquement, tous les voltmètres digitaux atteignent cette limite. La résolution en tension doit être suffisante pour convertir correctement dans le cas extrême $x = 0$, $I(x)$ = maximal et $x = L$ où $I(x)$ varie très faiblement autour de sa valeur $I(0)/2$. En règle approchée, la résolution du voltmètre utilisé :

$$R_V = V_{\text{pleine échelle}} / 2\Delta V$$

doit être supérieure à la résolution cherchée dans le spectre :

$$R_V \geq \nu / \Delta \qquad (25)$$

- Le bruit de traitement digital

La précision, en principe limitée, de la représentation des nombres dans l'ordinateur peut apporter du bruit au spectre calculé. Dans notre étude, nous n'avons jamais eu besoin de faire appel à des routines de calcul en double précision. Par exemple, une transformée de Fourier sur 10^3 échantillons sur UNIVAC 1110 utilisant la sousroutine FTRANS accumule seulement des erreurs de l'ordre de 10^{-5}.

1.5.2. L'influence du bruit de mesure sur le spectre calculé

L'interférogramme bruyant, enregistré sur 2N points (N dans le cas de la transformée en cosinus seulement), peut être représenté, si le bruit n'est pas trop important, comme :

$$I'x) = I(x) + i(x) \qquad (26)$$

où $i(x)$ est une fonction aléatoire, caractérisée par $\langle i \rangle = 0$ et $\sigma(i)$ sa déviation standard.

Comment chiffrer le rapport signal/bruit dans l'interférogramme ? Pour des raisons de commodité de détermination, nous allons prendre comme valeur du signal la somme spectrale de la partie constante de (4) :

$$\begin{aligned} I_o &= 2 \int_0^{\infty} B(\nu)\, \eta(\nu)\, d\nu \\ &= \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} I'(X)\, dx \end{aligned} \qquad (4')$$

mesurée là où la modulation de l'interférogramme est pratiquement nulle : en fin de course $\pm L$. (Une raie de largeur Δ donne un interférogramme dont la modulation décroît comme $\exp(-2\pi\Delta|x|)$. Le bruit sera donc mesuré au même endroit par $\sigma'(I'(L)) = \sigma(i)$.

$$(S/B)_I = I_o / \sigma_i \qquad (27)$$

Le rapport signal/bruit ainsi déterminé est surestimé en ce qui concerne la détermination des $B(\nu)$ puisque I_o présente la somme de tous les éléments spectraux contenus dans le spectre.

Quel est maintenant le rapport signal/bruit de la transformée de Fourier ? Suivant H. Sakai [11], on peut considérer la transformée de Fourier comme une accumulation de 2N termes - les 2N échantillons - dans M sommes avec un facteur de pondération

$$\exp(i.2.\pi.n.m / N) \; ; \; n = 1..2N \; , \; m = 1..M \; , \; M < N \qquad (28)$$

dont le module est toujours l'unité. Dans une telle accumulation, les sommes partielles augmentent toujours comme n tandis que le bruit (la déviation standard) augmente comme $\sqrt{n}$. Il y a donc une amélioration nette du rapport signal/bruit de X et de Y dans (8') avec le nombre d'échantillons pris, 2N :

$$(S/B)_{X,\,Y} = 1/k.(S/B)_I . \sqrt{2N} \qquad (29)$$

k est un facteur numérique destiné à compenser le fait que dans (27) le signal I_o présente, non pas une seule sinusoïde (eq. (4)), correspondant à un élément spectral, mais la somme de toutes. Dans le cas de la spectroscopie par absorption, on peut évaluer k d'une façon approchée par le nombre d'éléments spectraux non nuls, M, résolus entre $\nu = 0$ et $\nu = \nu_{max}$ que l'on considère tous égaux à B' tels que

$$2\Delta \sum_m B' = I_o \qquad (30)$$

Une modification de (29) est apportée par l'utilisation d'une apodisation. J. Connes [8] montre que le signal sera pondéré dans ce cas par la valeur moyenne de la fonction de coupure apodisée

$$q = 1/2\ L \int_{-L}^{+L} A(x)\ dx \qquad (31)$$

et que pour un spectre de bruit constant (bruit blanc), b_o, le bruit transmis à la transformée, augmente en fonction du temps de mesure :

$$\sigma = \sqrt{Q} \cdot \sqrt{b_o} \cdot \sqrt{T} \qquad (32)$$

Remarquons que si l'on fait une mesure "efficace", c'est-à-dire que l'on consacre le temps T exclusivement à l'observation des 2N échantillons, T est proportionnel à 2N et constitue une base de comparaison générale entre différentes méthodes de spectroscopie. Q est la fonction d'autocorrélation du bruit découpé par la fonction d'appareil

$$Q = 1/2\ T \cdot \int_{-T}^{T} A^2(t)\ dt \qquad (33)$$

b_o est la densité du bruit blanc.

Au lieu de (29), on obtient l'expression plus générale

$$(S/B)_{X,Y} = 1/M \cdot q/\sqrt{Q}\ (S/B)_I \cdot \sqrt{T} \qquad (29")$$

Sans apodisation, $q/\sqrt{Q}$ vaut 1
avec apodisation du type b, il vaut .87 et
avec apodisation du type c, il vaut .84.

Le signal rapport/bruit se trouve donc légèrement dégradé par l'apodisation.

L'équation (29') met en évidence le gain du rapport signal/bruit par la méthode de transformée de Fourier ou plus généralement par les méthodes "multiplex" (Fellgett [12]) pour un temps de mesure T donné vis-à-vis des méthodes de spectroscopie classiques dites séquencielles. Si, en spectroscopie classique, on veut déterminer M éléments spectraux dans un temps de mesure T, on ne dispose pour chaque élément que de $\tau = T/M$. Le rapport signal/bruit pour chaque élément sera donc proportionnel à $\sqrt{\tau}$. Si, maintenant, dans les mêmes conditions de mesure, on utilise une méthode multiplex, on disposera de T pour la détermination de chacun des éléments spectraux. Un suréchantillonnage comme nous le pratiquons - 2N échantillons au lieu du nombre minimal N - tout en améliorant le S/B fait perdre un facteur $\sqrt{2}$ en temps d'observation, puisqu'une moitié des échantillons ne contribue pas à la résolution. Dans le cas de l'échantillonnage minimal,où M=N,on réalise le maximum

du gain multiplex ou "avantage de Fellgett" si toutefois les puissances observables sont les mêmes que pour une méthode classique. (A noter que l'interféromètre de Michelson est un "multiplexeur" imparfait, puisqu'il renvoie la moitié de la puissance disponible sur la source).

Les rapports signal/bruit dans un spectre à "blanc" et dans celui avec échantillon doivent maintenant être combinés pour nous renseigner sur le rapport signal/bruit du coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$ qui, seul, a une signification physique en spectroscopie d'absorption. Dans le calcul de α interviennent plusieurs opérations non linéaires :

- l'utilisation d'un interférogramme complet, sans connaissance du point x = 0 nous oblige à calculer le module du vecteur complexe (X, Y). Le calcul de $S(\nu)$ (6') ajoute le bruit du spectre de référence d'une façon non linéaire et finalement α est obtenu à partir du logarithme de $S(\nu)$.

On prévoit intuitivement des déformations du spectre $\alpha(\nu)$ calculé à partir du moment où le bruit ne peut plus être traité par une approximation linéaire. Le calcul du module de (X, Y) plus particulièrement a pour effet de "redresser" le bruit présent sur X ou Y. Lorsque ce bruit atteint le même ordre de grandeur que X ou Y, il va créer une composante continue qui décalera le signal. En pratique, l'interférogramme est bien centré, donc $Y \ll X$. Le mauvais rapport signal/bruit provoque alors une erreur systématique dans $\alpha(\nu)$.

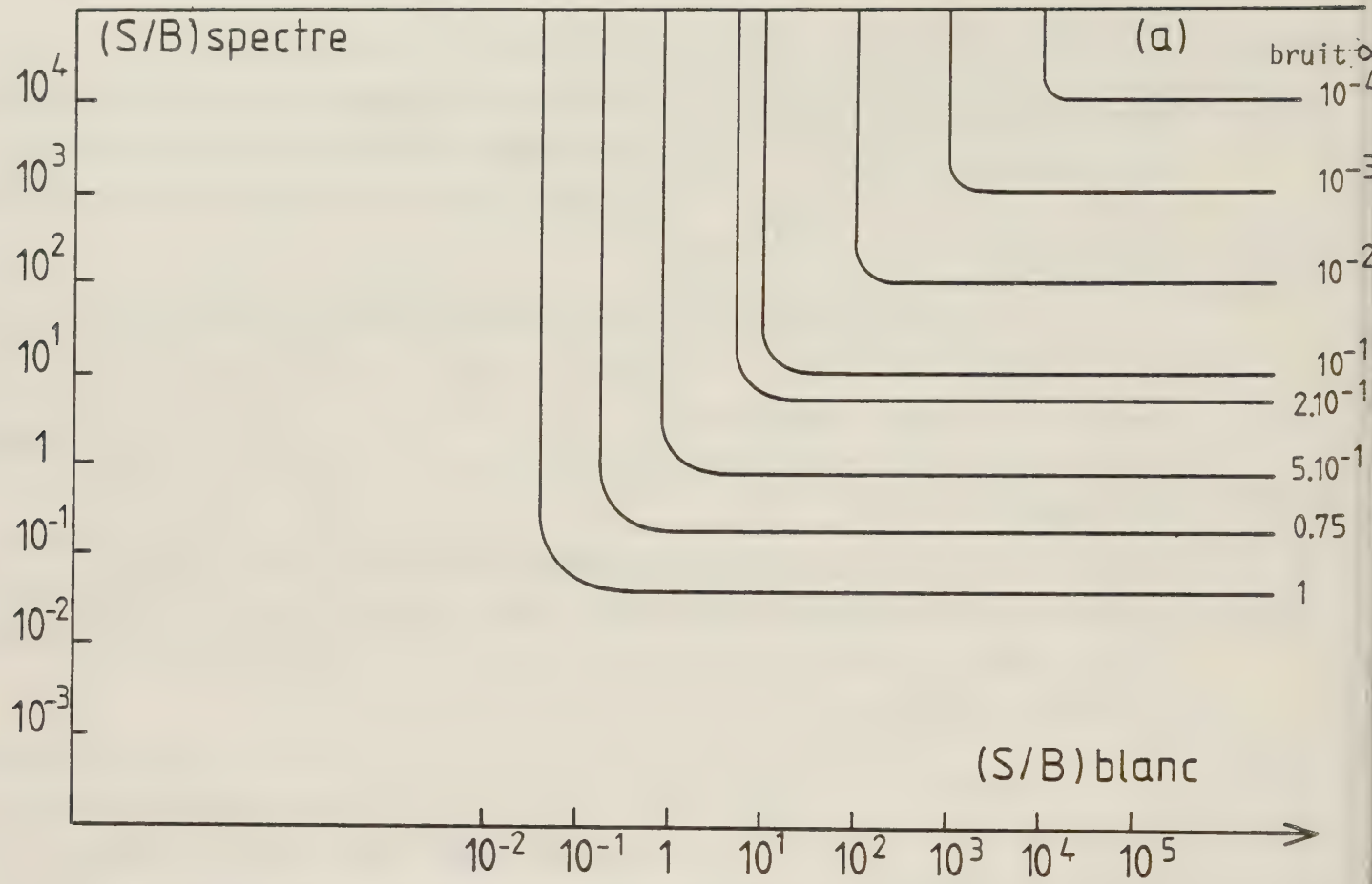
Les figures 4 permettent d'estimer le bruit et l'erreur de décalage dans $\alpha(\nu)$ en fonction des paramètres :

. $\alpha(\nu)$,
. le rapport signal/bruit de X_s et Y_s, la transformée du spectre,
. le rapport signal/bruit de X_b et Y_b, la transformée de comparaison.

En tout cas, vu l'interaction non linéaire du bruit avec le signal, il sera prudent de réduire l'importance du bruit à la source en optimisant l'appareillage.

A titre d'exemple, nous montrons dans les figures 5 l'influence du bruit de mesure sur le spectre calculé. Ces spectres ont été obtenus par simulation sur ordinateur selon la méthode suivante :

on définit d'abord une répartition spectrale tenant compte de la source, de l'efficacité de la séparatrice et des propriétés des filtres éventuels. Cette répartition spectrale est limitée à $\nu = 0$ et $\nu = \nu_{max}$ d'une façon graduelle. Cette fonction est ensuite multipliée par une fonction d'absorption (lorentzienne de largeur,



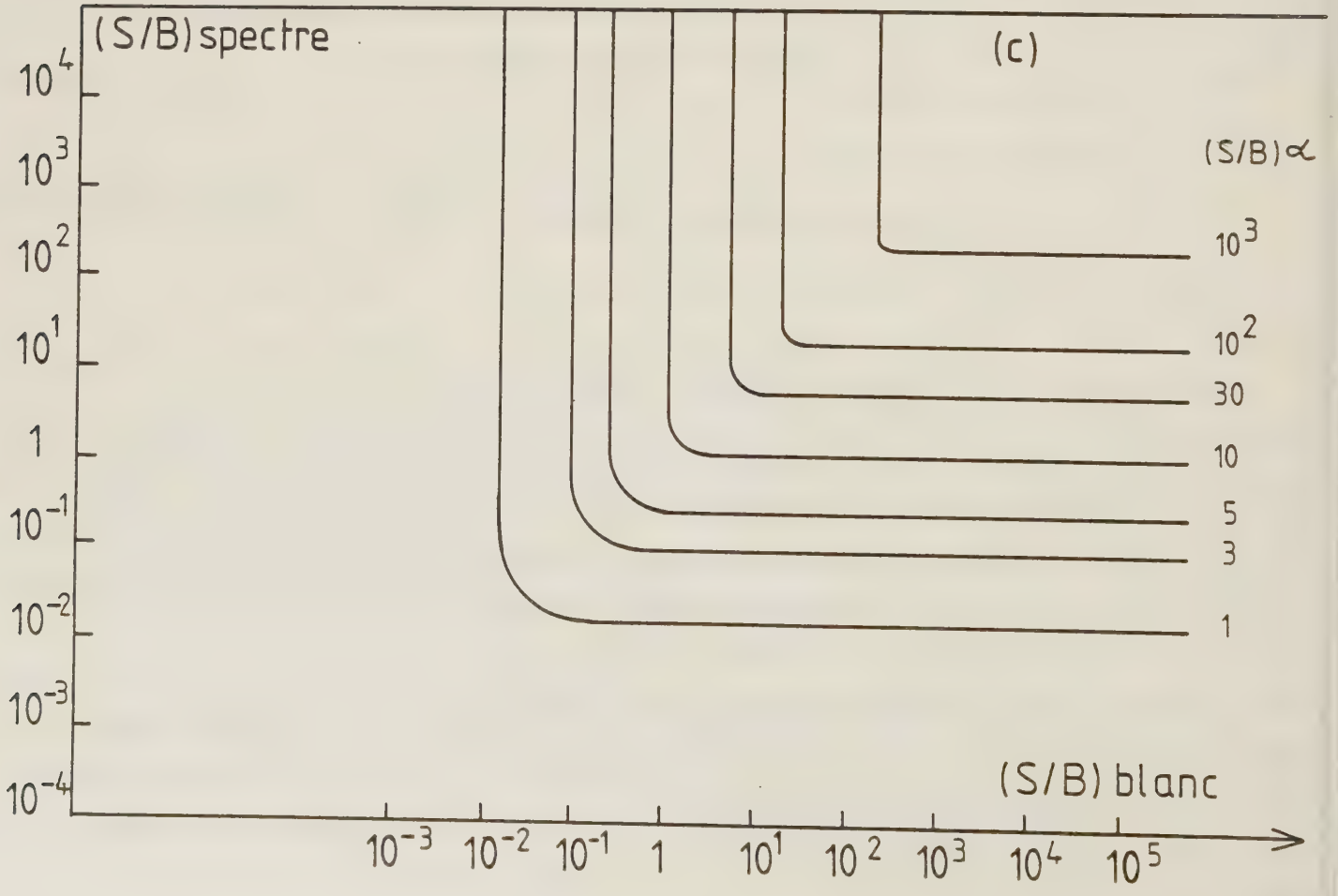
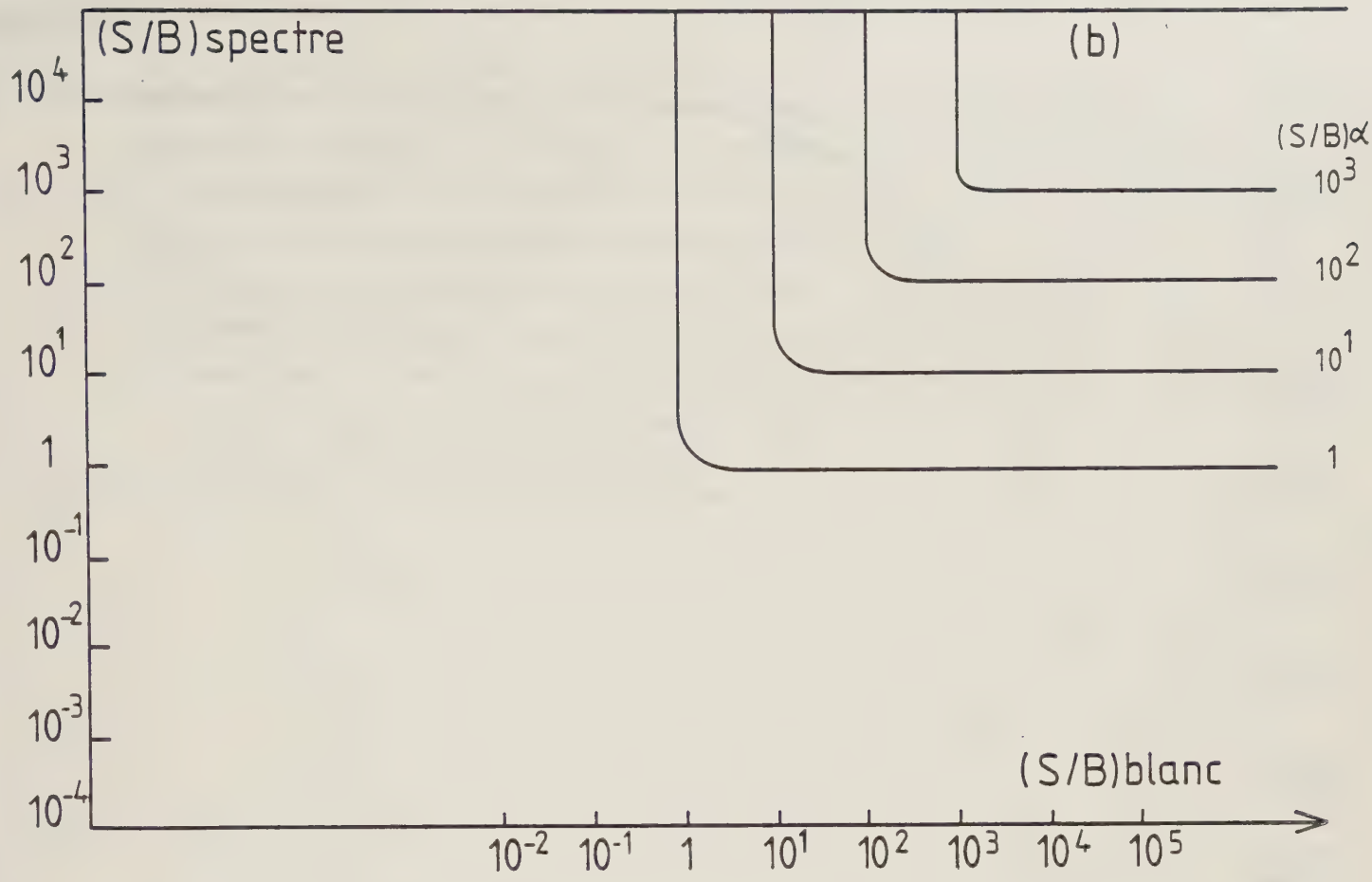
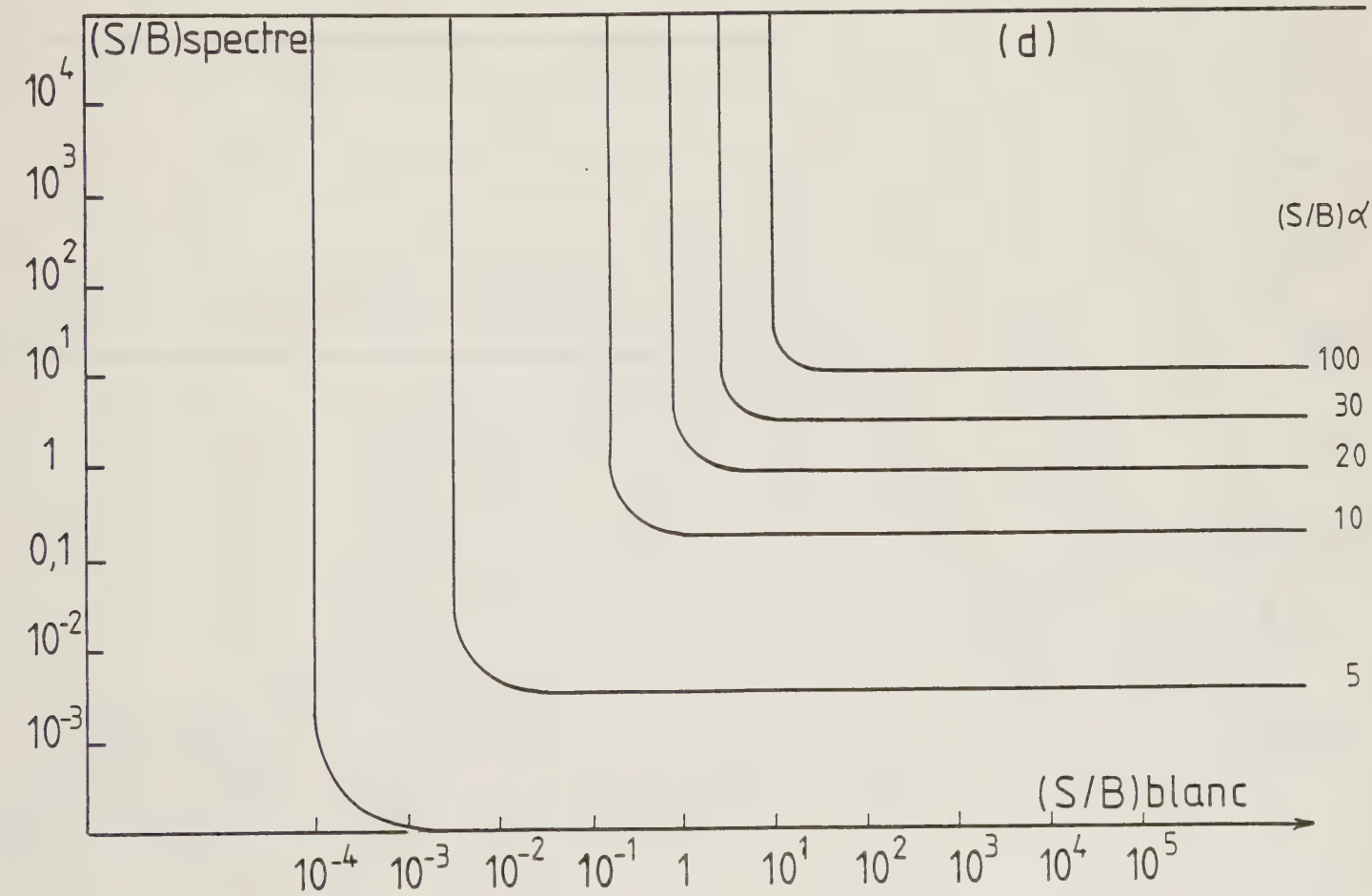


Figure 4: Relation entre les chiffres signal/bruit dans les interférogrammes
efficient d'absorption $\alpha(\upsilon)$ pour différentes valeurs de ce dernier:





avec (spectre) et sans (blanc) échantillon et le rapport signal/bruit du co-
a) $\alpha = 0$; b) $\alpha = 1$; c) $\alpha = 5$; d) $\alpha = 10$.

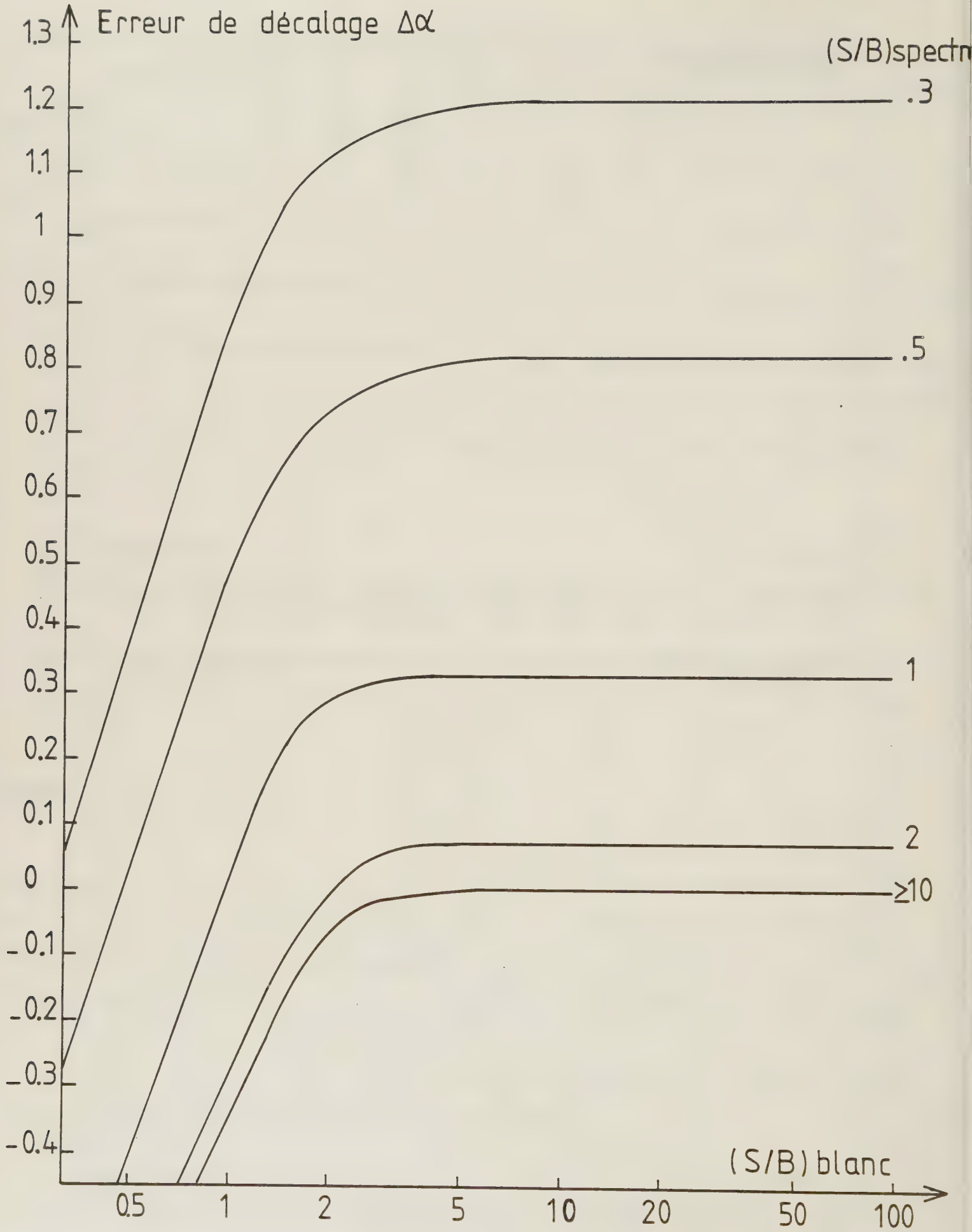


Figure 4,e: Erreur de décalage de α (υ) en fonction du rapport signal/bruit des interférogrammes avec et sans échantillon.

hauteur et fréquence données). On dispose donc d'un spectre d'absorption et d'un spectre de référence synthétiques. Par transformée de Fourier, on obtient les "interférogrammes" correspondants auxquels on superpose des quantités variables de bruit de distribution normale avec une déviation standard déterminée ; ce bruit est reproductible de spectre en spectre. Par la suite, on traite les deux interférogrammes exactement comme on le ferait avec les résultats d'une mesure authentique. On remarque que le bruit devient très vite gênant aux alentours de $\nu = 0$ et $\nu = \nu_{max}$ où l'intensité tombe à zéro.

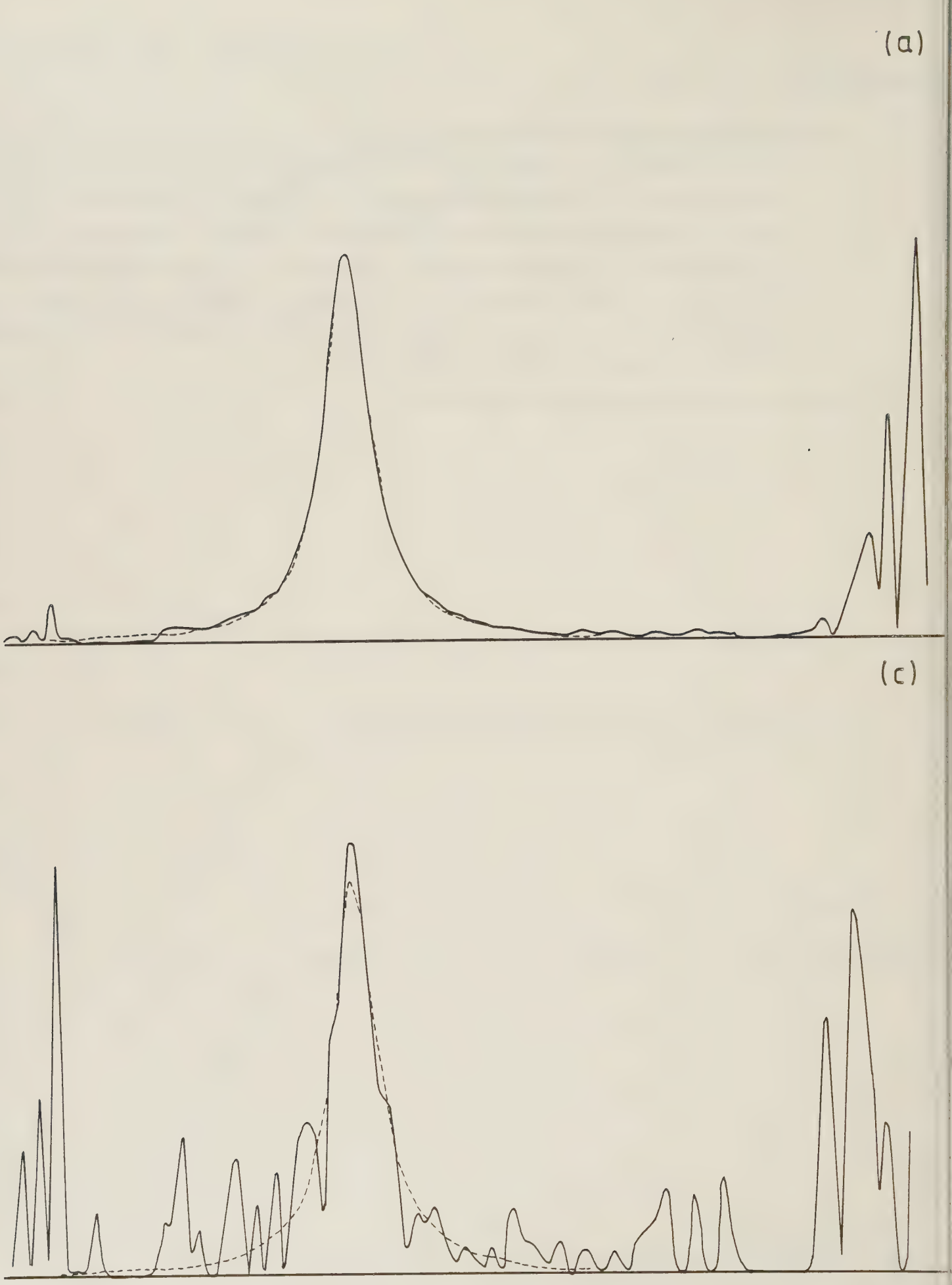
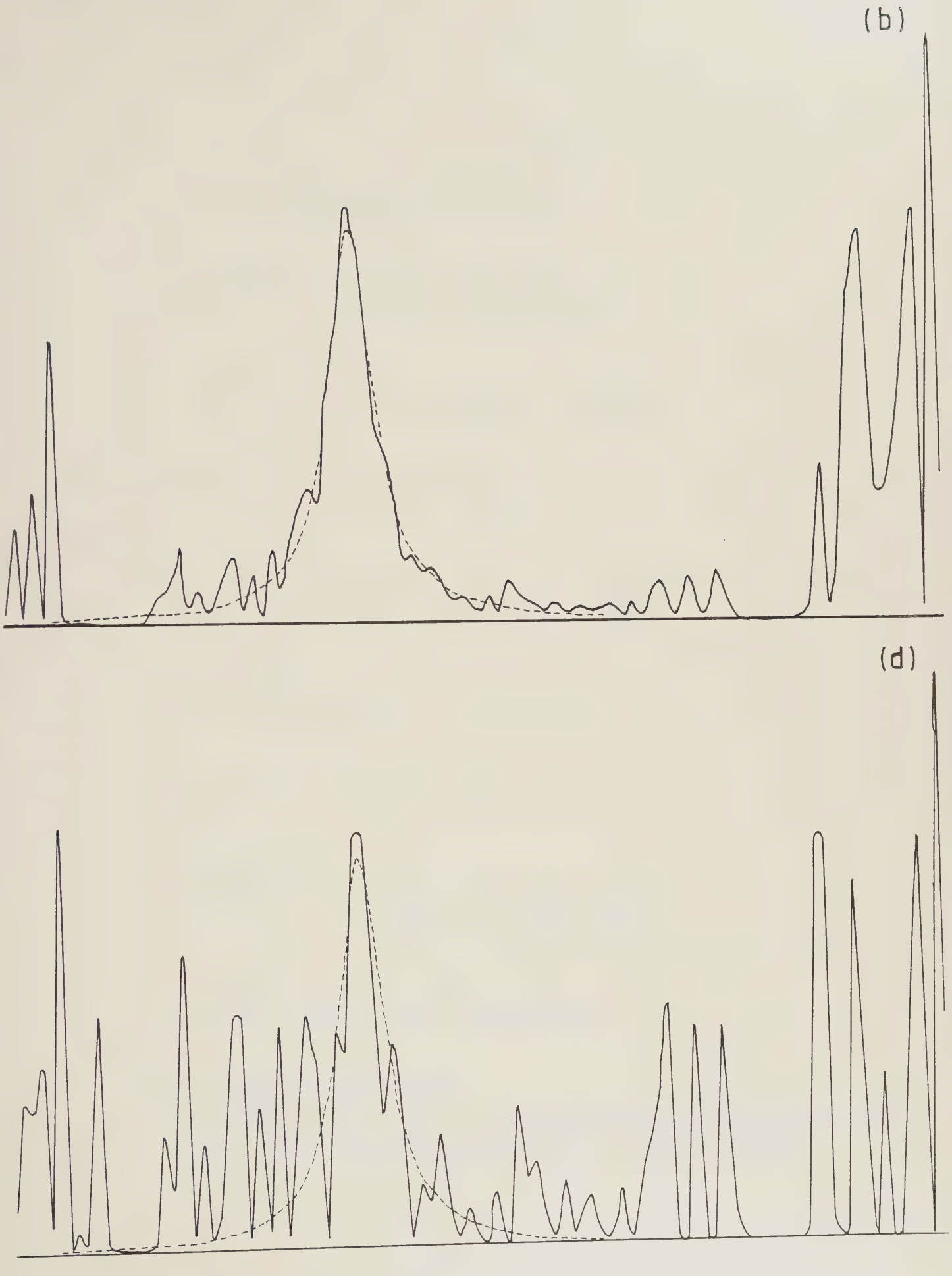


Figure 5: Simulation de l'influence du bruit de mesure sur le spectre d'une raie aux interférogrammes: a) $\sigma = 0{,}1$; b) $\sigma = 1$; c) $\sigma = 2$; d) $\sigma = 5$. En pointillé:



d'absorption (Lorentzienne). Différentes quantités de bruit ont été ajoutées le spectre sans bruit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1

[1] M.L. FORMAN, W.H. STEEL et G.A. VANASSE
J. Opt. Soc. Am., 56, N° 1, 59-63 (1966).

[2] I.J. GOOD
J. Roy. Statis. Soc., ser. B 20, 361-372 (1958).

[3] J.W. COOLEY et J. W. TUKEY
Math. Comp., 19, N° 90, 297-301 (1965).

[4] J. CONNES
The Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy (1971), éd. G.A. Vanasse, A.T. Stair Jr. et D.J. BAKER.

[5] A.S. FILLER
J. Opt. Soc. Am., 54, N° 6, 762-767 (1964).

[6] J.F. KAISER et W.A. REED
Rev. Sci. Inst., 48, N° 11, 1447-1457 (1977).

[7] C.E. SHANNON
Bell. Syst. Tech. J., 27, N°3, 379-423 (1948)
et 27, N°4, 623-657 (1948).

[8] J. CONNES
Rev. Opt., 40, 45, 116, 171, 231 (1961).

[9] E.H. PUTLEY et D.H. MARTIN
Spectroscopic Techniques for Far Infrared, Submillimetre and Millimetre Waves, Ch. 4 Detectors. D.H. Martin Ed., North Holland (1967).

[10] P.W. KRUSE, L.D. Mc GLAUCHLIN et R.B. Mc QUISTAN
Elements of Infrared Technology, Ch. 7.4 : Sources of Noise in Semiconductors, John Wiley, Ed., (1962).

[11] H. SAKAI
Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy 1970 , AFCRL-71-0019, Special Reports, n° 114, 19-41 (1971).

[12] P. FELLGETT
J. de Phys. Coll., C2, 28, suppl. au n° 3-4, 165-171 (1967).

L'APPAREILLAGE ET SES PERFORMANCES

2.1. Introduction

2.2. L'interféromètre

2.3. L'ensemble cryogénique

2.3.1. Les performances cryogéniques visées lors lors de la conception

2.3.2. Le cryostat

2.4. Le bolomètre

2.4.1. Construction du bolomètre

2.4.2. Caractéristiques du bolomètre

2.5. La logique de commande de mesure automatique

2.6. Les techniques de traitement numérique

2.7. Conclusion

Références bibliographiques

CHAPITRE 2

L'APPAREILLAGE ET SES PERFORMANCES

2.1. INTRODUCTION

La conception d'un ensemble de mesure de spectres d'absorption doit satisfaire, en plus des contraintes imposées par la technique spectroscopique choisie, dont nous avons dégagé les conclusions essentielles dans le chapitre précédent, les exigences des phénomènes physiques que l'on se propose d'étudier.

Notre étude a comme but d'observer les transitions entre les niveaux les plus bas de l'ion de fer ferreux. Cet ion a des propriétés magnétiques intéressantes et il est souhaitable de pouvoir mesurer aussi les spectres sous champ magnétique appliqué. Ceci fixe les limites des performances en ce qui concerne les grandeurs suivantes :

- le nombre d'onde : $5\ cm^{-1} \leq \nu <$ quelques $10^2\ cm^{-1}$, où la limite inférieure correspondrait par exemple à la transition à l'intérieur du triplet fondamental de Fe^{2+} en environnement trigonal ($CdCl_2:Fe^{2+}$) et la limite supérieure à la transition entre l'état fondamental et le premier état excité de Fe^{2+} ($E_{\Gamma_3,\Gamma_4} - E_{\Gamma_5} \approx 2.\lambda \approx 200\ cm^{-1}$),
- la température : $T_{min} < 3{,}5$ K et T_{max} environ 50 K,
- le champ magnétique : $H_{max} \approx 5$ T devrait permettre d'observer la majeure partie des phénomènes liés au champ magnétique.

L'utilisation de basses températures permet de profiter d'une façon naturelle d'un des systèmes le plus performants de détection actuellement disponible : le détecteur bolométrique au Ge : Ga. On peut donc distinguer dans notre appareillage trois sous-ensembles : l'interféromètre, l'ensemble cryostatique et le bolomètre, dont nous allons décrire la construction et les performances.

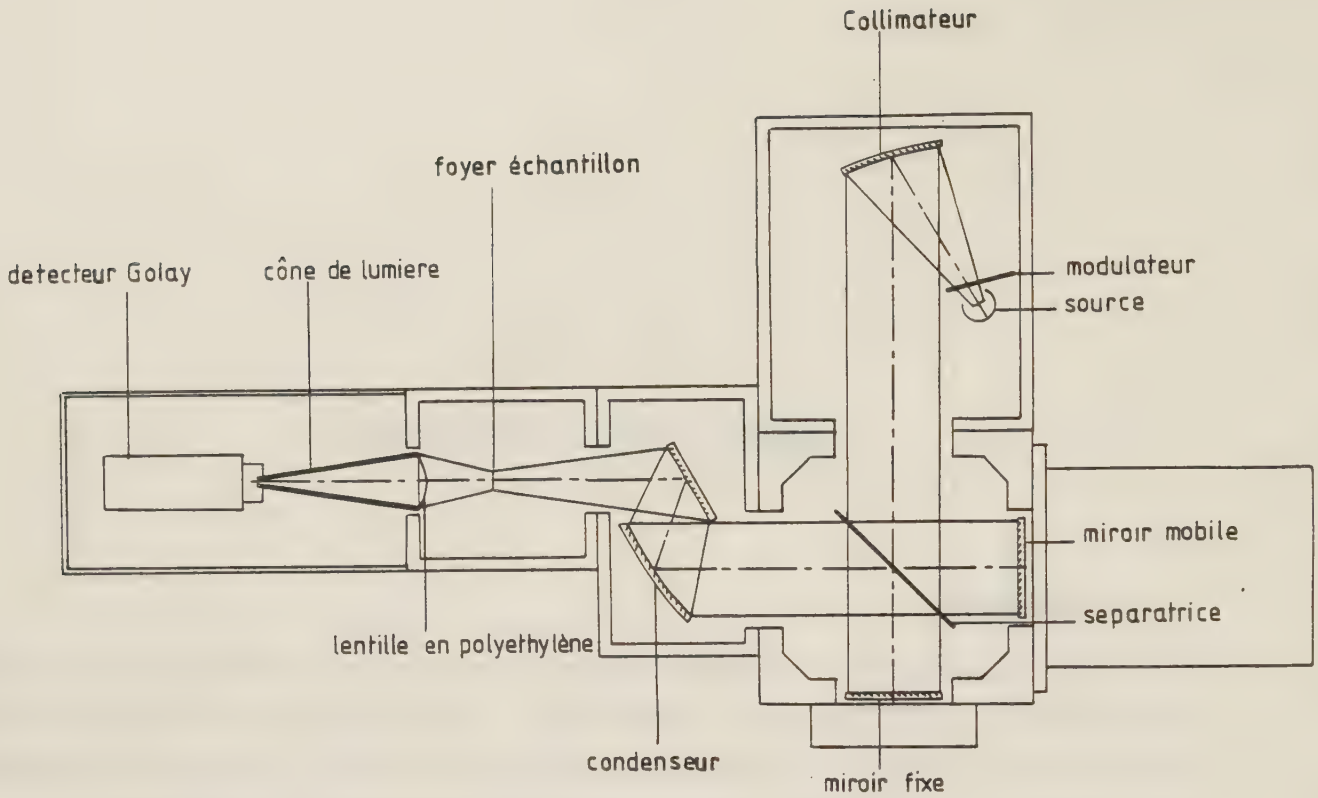


Figure 1,a: L'interféromètre à l'état d'origine.

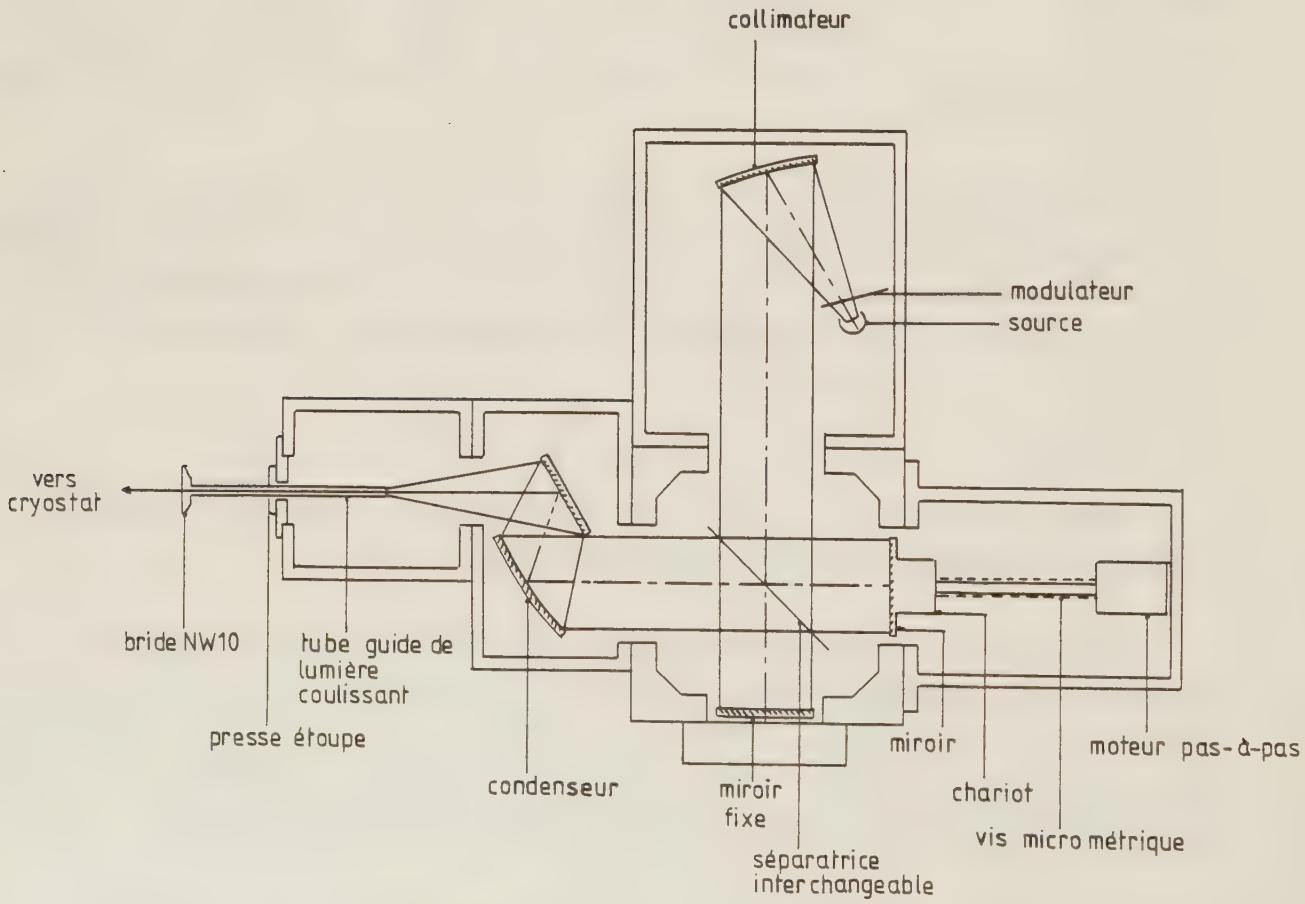


Figure 1,b: L'interféromètre après transformation.

2.2. L'INTERFEROMETRE

L'appareil de base est un interféromètre de Michelson modèle FS720, construit par RIIC/Beckman, destiné à travailler dans la gamme de fréquences comprises entre 5 et 500 cm^{-1}. Vu sa vocation d'instrument d'analyse et de contrôle en chimie organique, cet interféromètre n'était pas très bien adapté à la spectroscopie par absorption dans les solides. Il avait par contre l'avantage d'une très bonne optique, ouverte à f/1.7, et d'une mécanique robuste. En plus, sa conception modulaire a favorisé des modifications éventuelles.

A l'origine, fig 1 a, l'appareil était équipé d'un système d'entraînement à vitesse constante du miroir mobile à des vitesses allant de 1 à 1000µ/s en termes de différence de marche optique. La position du miroir était repérée par un système de franges de Moiré comportant des réseaux d'une période de 4µ autorisant ainsi un pas d'échantillonnage minimal de 8µ en chemin optique. Le déplacement maximal du miroir est de ± 5 cm. Ceci permettait donc à l'appareil du point de vue théorique (équ.1.15 et 1.18) de travailler entre 0 et 625 cm^{-1} avec une résolution meilleure que 0.1 cm^{-1} sans apodisation.

La source est un arc à mercure à haute pression de 125W (Philips HPK 125) placé dans une enveloppe refroidie par circulation d'eau et équipé d'un diaphragme réglable à 3, 5et 10 mm de diamètre. Du point de vue intensité, si on excepte le rayonnement synchrotron (Meyer et Lagarde, [1]), l'arc à mercure est concurrentiel au rayonnement du corps noir jusqu'à un nombre d'onde de 100cm^{-1} et le dépasse nettement en dessous de cette limite comme le montrent les études de Bohdansky [2] , de Kimmit [3] et de Plyler et al. [4] . La source était prévue pour être alimentée directement sur le secteur au travers d'un ensemble transformateur variable/self de ballast. La lumière venant de la source était modulée à 12,5 Hz par un disque en acier troué entraîné par un moteur synchrone. Le signal de référence pour la détection synchrone était obtenu par la détection de la variation du flux magnétique à travers le disque modulateur à l'aide d'un contact à lame souple.

La séparatrice était une feuille en térephtalate de polyéthylène (Mylar, Melinex). Ces séparatrices montrent toujours des minima d'efficacité périodique

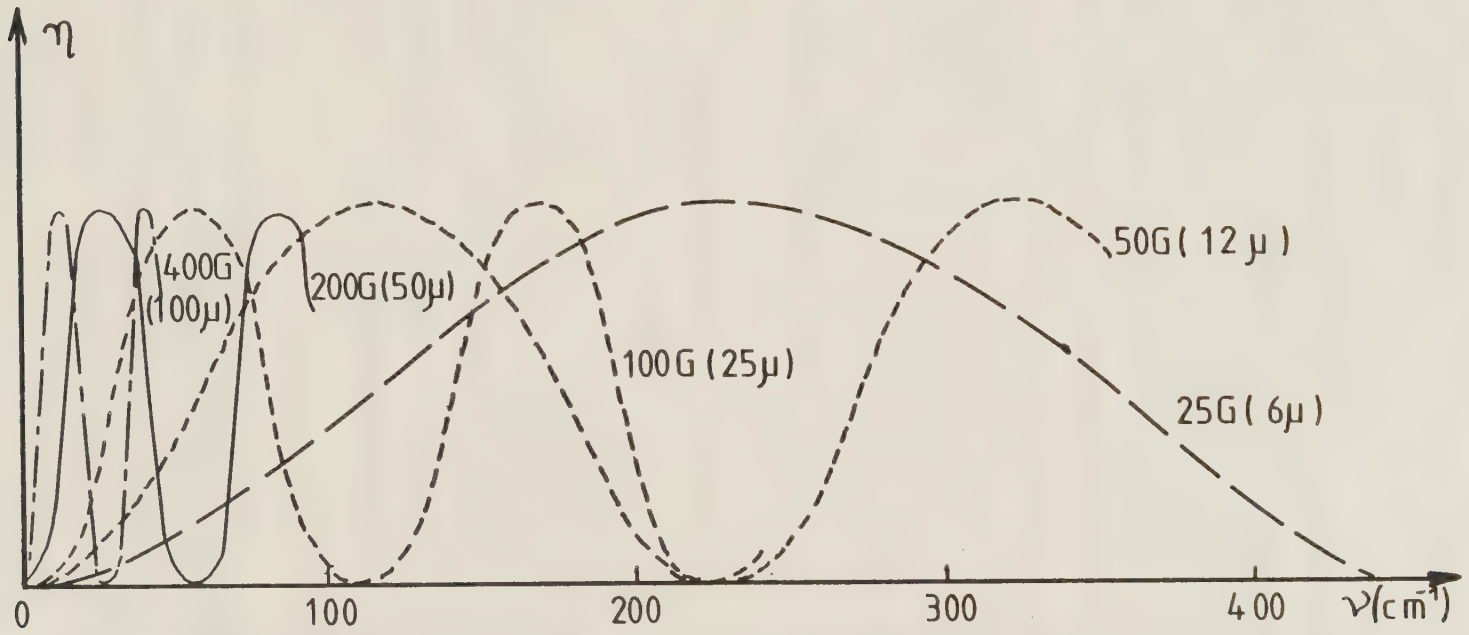


Figure 2: Efficacité des différentes séparatrices en fonction du nombre d'onde υ.

en fonction de la longueur d'onde causés par des interférences de lame mince fig 2. C'est pourquoi on dispose pour cet appareil d'un jeu de séparatrices facilement interchangeables d'épaisseurs différentes allant de 6 μ à 250 μ permettant toujours de travailler à des valeurs d'efficacité suffisantes.

A la sortie de l'interféromètre un condenseur réflectif crée un foyer intermédiaire à l'emplacement de l'échantillon. La chambre d'échantillon permettait l'adaptation d'un petit cryostat à hélium liquide à température fixe (10 K) et faible autonomie.

Dans le montage original la lumière était reprise par une lentille de champ en polyéthylène noir servant de filtre passe-bas à partir de la fréquence de coupure de $\sim$ 500 cm^{-1} et concentrée par un cône de lumière en cuivre sur la fenêtre du détecteur "Golay" [5] de 3 mm de diamètre en diamant. Le constructeur de ce détecteur (UNICAM) annonce pour la gamme de fréquences de l'interféromètre (5 - 500 cm^{-1}) une détectivité d'env. $1{,}6.10^{-10}$ $WHz^{-1/2}$ et une sensibilité de $\sim 10^5$ V/W.

Les 6 modules sont vissés ensemble d'une façon étanche et évacuables à $p < 10^{-2}$ mmHg par une pompe rotative à deux étages.

Cet ensemble, bien adapté à la spectroscopie dans l'infrarouge lointain d'échantillons organiques gazeux ou liquides, généralement de faible densité optique, n'avait pas un rapport signal/bruit assez élevé pour permettre la spectroscopie des corps solides dans tous les cas: par exemple détecter l'absorption due à l'ion de Fe^{2+} dans une matrice de MgO, se traduisant par une variation faible de la valeur de α sur un fond assez élevé. Ceci et le désir de pouvoir étudier des échantillons à basse température (1 - 50 K) ainsi que sous champ magnétique (0 - 6 T) nous a conduit à entreprendre des modifications importantes de l'appareil de base:

L'élément déterminant influant sur le rapport signal/bruit est le détecteur. Notre choix se portait sur le détecteur bolométrique au germanium dopé décrit en détail plus tard et dont les performances excellentes étaient déjà bien décrites dans la littérature [6,7,8]. Puisque ce type de détecteur fonctionne à très basse température(1 K) il nous semblait raisonnable de rassembler dans un même ensemble cryogénique le détecteur, le porte-échantillon et une bobine supra-conductrice. Cet ensemble va être décrit dans le chapitre suivant.

Une première modification qui, tout en améliorant considérablement la fiabilité de la mesure de la position du miroir mobile, contribue indirectement à l'amélioration du rapport signal/bruit était la suppression du système de repérage à franges de Moiré. Il fut remplacé par un entraînement par moteur pas-à-pas qui réduit le temps de déplacement du miroir entre deux points d'échantillonnage à un temps négligeable devant le temps d'observation. Selon les conclusions du chapitre 1.5.2 le rapport signal/bruit s'améliore en gros comme la racine carrée du temps d'observation. On a donc intérêt de ramener le temps de déplacement à son minimum. Le système d'entraînement à vitesse constante est donc moins efficace puisqu'on prend les échantillons de l'interférogramme " au vol " et le temps d'observation est court par rapport au temps de déplacement.

Le moteur pas-à-pas qui remplace le moteur synchrone d'origine et la boîte de vitesse entraînant le miroir à l'aide d'une vis micrométrique au pas de 1 mm est le modèle SS25 de la marque SLO-SYN. Il fait un tour en 200 pas avec une erreur de positionnement non cumulative de $\pm$ 0,09°. Ce moteur est commandé par l'unité de contrôle présentée plus tard.

L'alimentation de la source en courant alternatif avec comme seule régulation l'inertie de la self de ballast entraîne une durée de vie réduite et une instabilité positionnelle de l'arc ainsi que des dérives importantes de l'intensité émise. Nous avons opté à la place pour une alimentation en courant continu régulée à 1 ± 2.10^{-4} A. Cette modification a réduit le bruit émanant de la source au point que sa contribution au bruit total du signal devient indécelable.

Le détecteur bolométrique ayant un temps de réponse plus faible que celui de la cellule de Golay permettait l'utilisation de fréquences de modulation plus élevées. L'alimentation du moteur du modulateur par un courant biphasé à fréquence variable permet de choisir la fréquence optimum de modulation et d'éviter d'éventuelles interférences avec la fréquence du secteur. Le signal de référence de l'amplificateur à détection synchrone était obtenu d'origine par la coupure du flux magnétique traversant le disque modulateur qui se trouvait alors freiné périodiquement. Ceci provoquait des oscillations de la vitesse de

rotation d'une amplitude parfois importante. Il fut remplacé par un dispositif opto-électronique n'exerçant aucune force sur le disque du modulateur.

A l'emplacement du boîtier du détecteur Golay nous avons monté un passage étanche permettant le montage coulissant d'un tube guide de lumière en laiton qui raccorde l'interféromètre à l'ensemble cryogénique. Ce tube reprend la lumière issue de l'interféromètre au point de focalisation intermédiaire de l'ancien montage et la transporte par réflexions multiples vers le cryostat. L'interféromètre et le cryostat peuvent être désaccouplés facilement, sans perturber le vide d'isolement de ce dernier, grâce à une minibride du type Leybold dont le côté cryostat est doté d'une fenêtre étanche en TPX. Les propriétés du TPX dans l'infrarouge lointain ont été déterminées par Chantry et al. [9] .

Ceci termine la liste des modifications apportées à l'interféromètre de base. Le schéma de l'appareil ainsi modifié est représenté en fig.1.b. Nous allons passer à la description des éléments nouveaux de l'appareillage utilisé dans cette étude.

2.3. L'ENSEMBLE CRYOGENIQUE

2.3.1. Les performances cryogéniques visées lors de la conception

La partie cryogénique de notre ensemble de mesure doit répondre aux désidérata que l'on peut formuler à partir de trois points de vue différents:

- les phénomènes physiques à observer.
- les exigences de la méthode de spectroscopie par transformée de Fourier.
- les conditions de fonctionnement du bolomètre.

Les phénomènes physiques que nous voulons observer laissent apparaître désirable la possibilité

- de maintenir l'échantillon à des températures comprises entre 1 K et 50 K avec une bonne stabilité de la température choisie pendant le temps d'enregistrement d'un interférogramme (quelques heures),
- d'appliquer un champ magnétique allant jusqu'à 5 T,
- d'orienter les échantillons par rapport au champ magnétique.

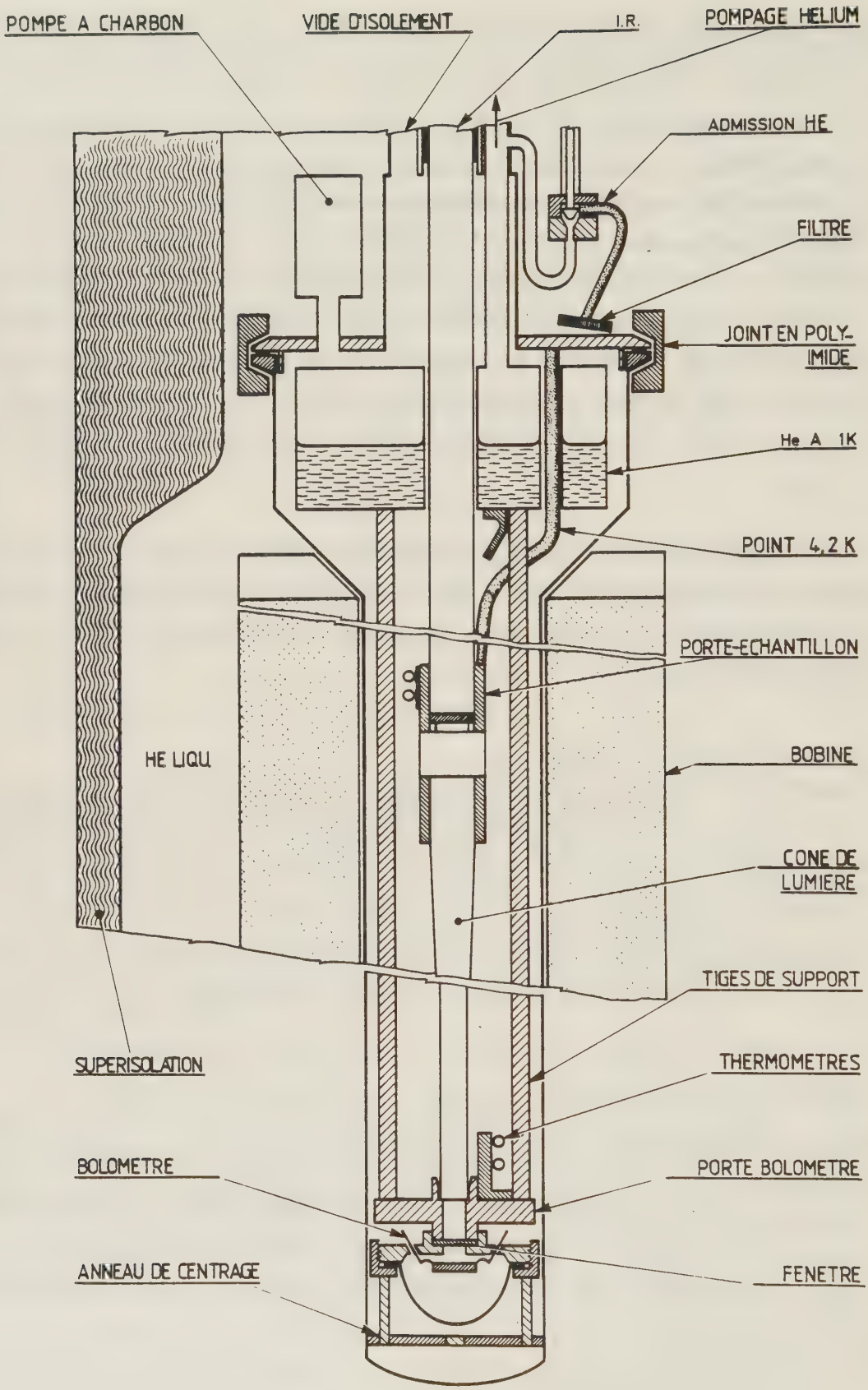


Figure 3: Vue en coupe de l'ensemble cryogénique.

Pour éviter les effets de recouvrement d'ordre, spécialement néfastes en spectroscopie par absorption (ch.1.3), il faut impérativement prévoir des filtres passe-bas en énergie qui ne réémettent pas au-dessus de leur point de coupure. Il faut donc placer ces filtres à l'intérieur du cryostat à la température de l'hélium liquide et prévoir un accès facile en cas de changement de fréquence de coupure.

Les performances des bolomètres sont en général autant meilleures que leur température de fonctionnement est basse. Bien que l'on puisse gagner un à deux ordres de grandeur en sensibilité et en puissance de bruit équivalente en travaillant à des températures offertes par les cryostats à ^{3}He, la complexité d'un tel système ne semble pas être justifiée sauf dans des conditions expérimentales rares. Nous avons donc opté pour une technologie classique à ^{4}He pompé qui permet d'obtenir, dans de bonnes conditions d'isolement thermique, des températures voisines du K.

Notre ensemble cryogénique a été conçu suivant ce "cahier des charges" et mis au point en collaboration avec D.Petitgrand (Laboratoire L.Brillouin) et O.Testard et J.Le Ny du CEN Saclay.

2.3.2. Le cryostat

Cet ensemble, fig.3, se compose d'un vase Dewar cylindrique contenant l'hélium liquide d'une part et d'une enceinte cylindrique évacuable qui contient l'assemblage basse température, l'échantillon et le bolomètre d'autre part.

Le Dewar extérieur est un élément standard d'une série d'appareils cryogéniques concue par O.Testard du CEN Saclay. Il est super-isolé avec une zone d'azote (77K) supplémentaire et a une consommation propre en hélium de l'ordre de 1 l gazeux/min. correspondant à env.60 mW de perte thermique. On peut loger dans ce vase des montages cryogéniques d'un diamètre maximal de 90 mm et d'une hauteur utile d'env. 750 mm. Un double col de service permet le raccord étanche de ces montages, des passages électriques et des tubulures pour l'évacuation de l'hélium gazeux.

Toute la partie basse température se trouve à l'intérieur d'une enceinte étanche cylindrique en acier inox plongée dans le Dewar extérieur. Une bride à joint en polyimide permet l'accès à l'intérieur. Nous y trouvons le tube-guide

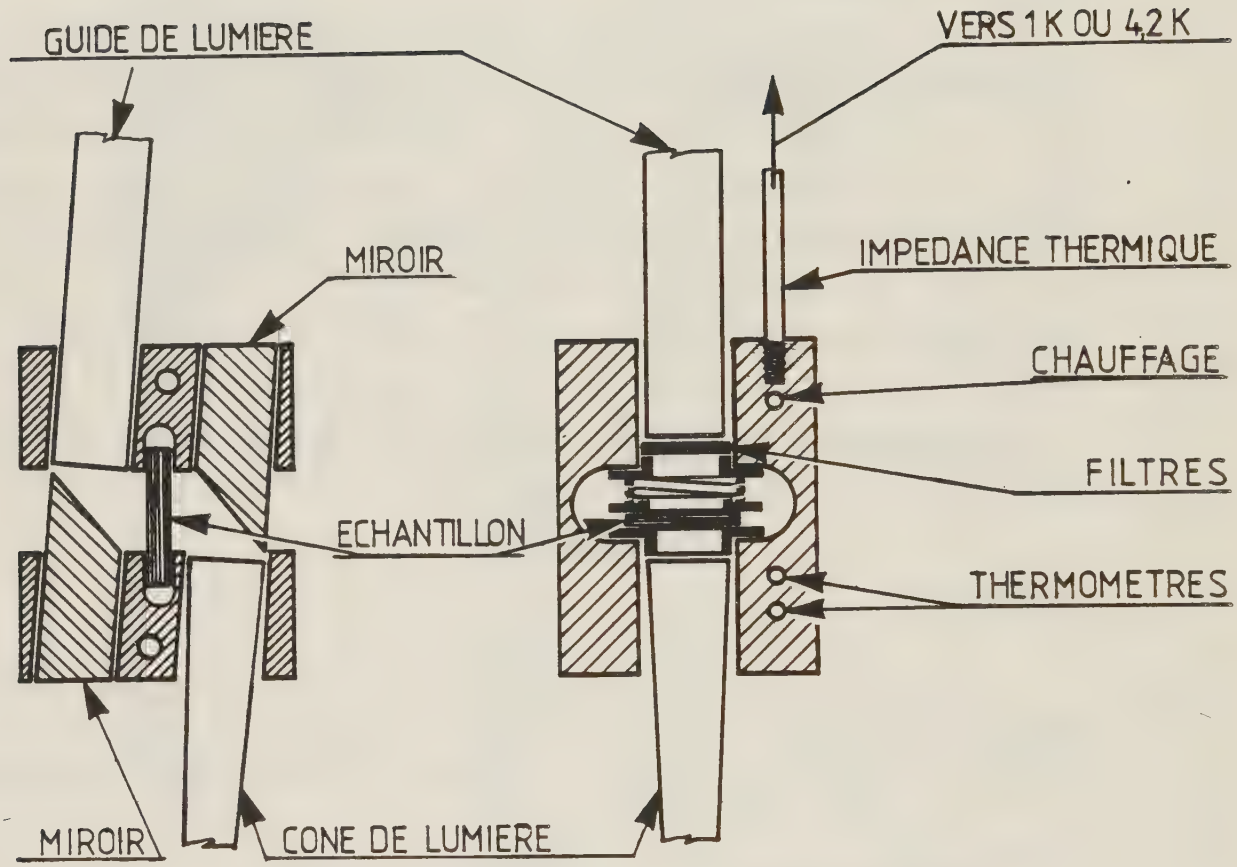


Figure 4: Détail des porte-échantillons.

de lumière central, le porte-échantillon, le bolomètre, le container d'hélium pompé et la cryopompe à charbon actif. La lumière entrant horizontalement dans le guide de lumière est réfléchie vers le bas par un miroir à 45° en cuivre doré. Elle est reprise par un tube en acier inox à parois minces pour limiter les pertes thermiques par conduction et guidée vers le porte-échantillon, fig.4.

Le porte-échantillon en cuivre doré peut être couplé à travers une tige en acier inox servant d'impédance thermique soit à la bride de l'enceinte (4,2K) soit au container d'hélium pompé (1 K). Il est équipé de trois résistances à carbone (Allen-Bradley, 30Ω ;0,125 W) dont une, étalonnée, sert de thermomètre, la deuxième de sonde de régulation et la troisième de résistance de chauffe. On peut y loger des échantillons d'une taille maximale d'env. 12 x 12 mm^2 de côté et de 10 mm de haut. Un logement pour filtres froids est aménagé dans la partie supérieure. A part ce porte-échantillon"standard", nous disposons également d'un porte-échantillon adapté plus spécialement aux échantillons planaires, fig.4. Il permet d'orienter l'axe c de l'échantillon perpendiculairement au champ magnétique, dirigé selon la verticale, tout en propageant la lumière incidente parallèlement à l'axe c. Dans l'étude présente nous ne nous sommes pas servis de ce type de montage.

La lumière transmise est ensuite reprise par un cône de lumière d'un diamètre final de 5 mm et entre dans la sphère intégrante du porte-bolomètre.Ce dernier suspendu au container d'hélium pompé par 2 tiges en cuivre servant en même temps d'impédance thermique. Le porte-bolomètre est équipé d'une sonde thermométrique et d'une résistance de chauffe (Allen-Bradley, 30Ω, 0,125 W) et peut être régulé en température à mieux que $\pm$ 2 mK autour de la température de fonctionnement ($T_o \sim 1,3$ K).

La bobine supraconductrice à shunt supraconducteur, capable de créer un champ maximal de 5 T, se glisse à l'extérieur sur l'enceinte basse température. Elle est donc en contact direct avec l'hélium liquide à 4,2 K.

La mise en route de l'ensemble s'effectue de la manière suivante:
Après montage de l'échantillon, des filtres éventuels et le choix du couplage thermique du porte-échantillon selon la gamme de température prévue ($\geq$4,2 K ou <4,2 K) on ferme l'enceinte basse température. Elle est purgée et

remplie à l'ambiante d'env. 15 torr d'hélium destiné à permettre les échanges thermiques lors de la phase de refroidissement. L'ensemble est inséré dans le Dewar extérieur et amené à la température d'azote liquide. On remplit ensuite le Dewar extérieur d'hélium liquide tout en maintenant une pression suffisante du gaz d'échange à l'intérieur de l'enceinte basse température. Pour ceci la pompe à charbon actif est chauffée électriquement. Ce chauffage est arrêté dès que tout l'ensemble a atteint la température de 4,2 K. Le charbon actif absorbe le gaz d'échange et l'intérieur de l'enceinte se trouve isolé du bain à 4,2 K. Une vanne à pointeau admet quelques cm^3 d'hélium liquide dans le container d'hélium pompé. Une pompe rotative à deux étages permet d'abaisser la pression dans le container de façon à atteindre la température d'env. 1 K nécessaire au fonctionnement du bolomètre. Cet ensemble est capable d'une autonomie cryogénique de plus de 10 H.

2.4. LE BOLOMETRE

D'après les conclusions du chapitre 1, il est de la plus grande importance de ramener le bruit de mesure total au niveau le plus bas possible. D'autre part, il serait inadmissible de sacrifier la maniabilité de l'appareillage pour atteindre ce but. Le choix du détecteur, qui nous semble l'élément clef d'un spectromètre IRL par transformée de Fourier, doit donc présenter un compromis performances/complexité: nous allons exposer brièvement les étapes du raisonnement qui a guidé notre choix.

Une discussion approfondie des mérites des détecteurs pour l'infrarouge lointain se trouve dans bon nombre de monographies sur la technologie infrarouge [voir par exemple: P.W.Kruse et al.10].

L'absence de détecteurs quantiques dans le domaine spectral que nous utilisons - le développement des détecteurs à effet Josephson n'est pas encore au point où ceux-ci pourraient être utilisés par des non-spécialistes - nous oblige de choisir parmi les détecteurs thermiques. Les systèmes travaillant à l'ambiante, cellule Golay ou détecteurs pyroélectriques, ont tous un niveau de bruit trop élevé pour nos besoins. Restent donc les bolomètres à basse température. Leur température de fonctionnement entre 1 et 4 K s'accorde bien avec

la plage de température dans laquelle nous désirons étudier nos échantillons. Nous écartions les deux types de bolomètre potentiellement les plus performants du point de vue signal/bruit, à savoir:

- le détecteur supraconducteur à cause de la plage de température de fonctionnement extrêmement réduite (ΔT = 0,01 à 0,1 K) qui rend pratiquement impossible le maintien du point de fonctionnement vue la très forte variation de la puissance rayonnante incidente sur le détecteur (mesure "à blanc" et mesure avec échantillon).
- Le détecteur au InSb qui demande un champ magnétique supplémentaire, variable selon le domaine d'énergie détectée Putley,[11, 12].

Ceci limite le choix à deux bolomètres à semiconducteur:

- le bolomètre à carbone
- le bolomètre au Ge:Ga compensé.

A "poids technologique" égal, c'est le bolomètre au Ge:Ga qui est le plus performant des deux. Ce type de bolomètre a été discuté en détail par Zwerdling et al. [6] et aussi par Hadni et al [7] . Nous allons retenir de cette discussion uniquement les éléments indispensables à pouvoir juger des performances du bolomètre que nous avons construit.

2.4.1. Construction du bolomètre

L'élément sensible du bolomètre est une plaquette mince de Germanium dopé au Gallium (Ge:p) et compensé partiellement par la présence accidentelle d'impuretés de type donateur. La concentration de Ga et le taux de compensation ne sont pas connus, mais les mesures de la conductibilité électrique en fonction de la température indiquent des taux d'accepteurs et de donateurs:

$$n_A = qq.\ 10^{16} \quad cm^{-3}$$
$$n_D \sim 10^{15} \quad cm^{-3}$$

L'élément a été préparé comme suit:
A l'aide d'une scie à fil on a coupé une tranche d'environ 0,5 mm d'épaisseur. Après sa taille en rectangle de 6 x 100 mm^2 son épaisseur fut réduite par polissage au carbure de silicium fin (600 G). Pour éviter des phénomènes d'interférence de plaque mince qui causeraient une réponse en énergie "cannellée" du détecteur, nous avons biseauté légèrement la plaquette. Les dimensions finales sont de 6 x 10 x e mm^3, où $0,08 < e < 0,12$ mm.

Afin de nettoyer les surfaces de tous débris de polissage avant le contactage, on a soumis la plaquette à une attaque chimique ("mild alcohol etching"). Ce bain est composé de:

HNO_3, 60%	10 ml
HF 38%	10 ml
CH_2CH_3OH	1 ml
Aqu.dist.	18 ml

Il n'est pas souhaitable de polir davantage la surface à cause du bruit généré par conduction de surface [Elements of infrared technology, 10] et le risque d'une mauvaise tenue mécanique des points de contact. Ces contacts remplissent en même temps le rôle de supports pour l'élément sensible, du couplage thermique avec le bain froid et de l'amenée de courant. Nous avons obtenu des contacts excellents, satisfaisants à ces trois fonctions, par la méthode suivante:

Après l'attaque chimique précédente et un rinçage à l'eau distillée on cuivre deux coins diagonalement opposés de la plaquette sur une surface de 1 à 2 mm^2. Le bain utilisé est un bain de dépôt électrolytique de cuivre acide,approximativement composé de:

0,15 kg	$CuSO_4$
0,05 kg	H_2SO_4
1000 ml	H_2O

La densité de courant doit être env. 50 mA/cm^2.
Après rinçage à l'eau distillée on soude immédiatement les deux fils d'amenée de courant (Cu, L = 10 mm, Ø = 0,1 mm) à l'aide d'une soudure à l'indium.

2.4.2. Caractéristiques du bolomètre

Suivant Zwerdling et al. [6] la variation de la conductibilité d'un semiconducteur dopé et compensé avec la température peut être représenté par une somme de trois processus:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{3} \sigma_i \quad , \text{ où } \quad \sigma_i = c_i \exp(E_i/k.T) \qquad (1)$$

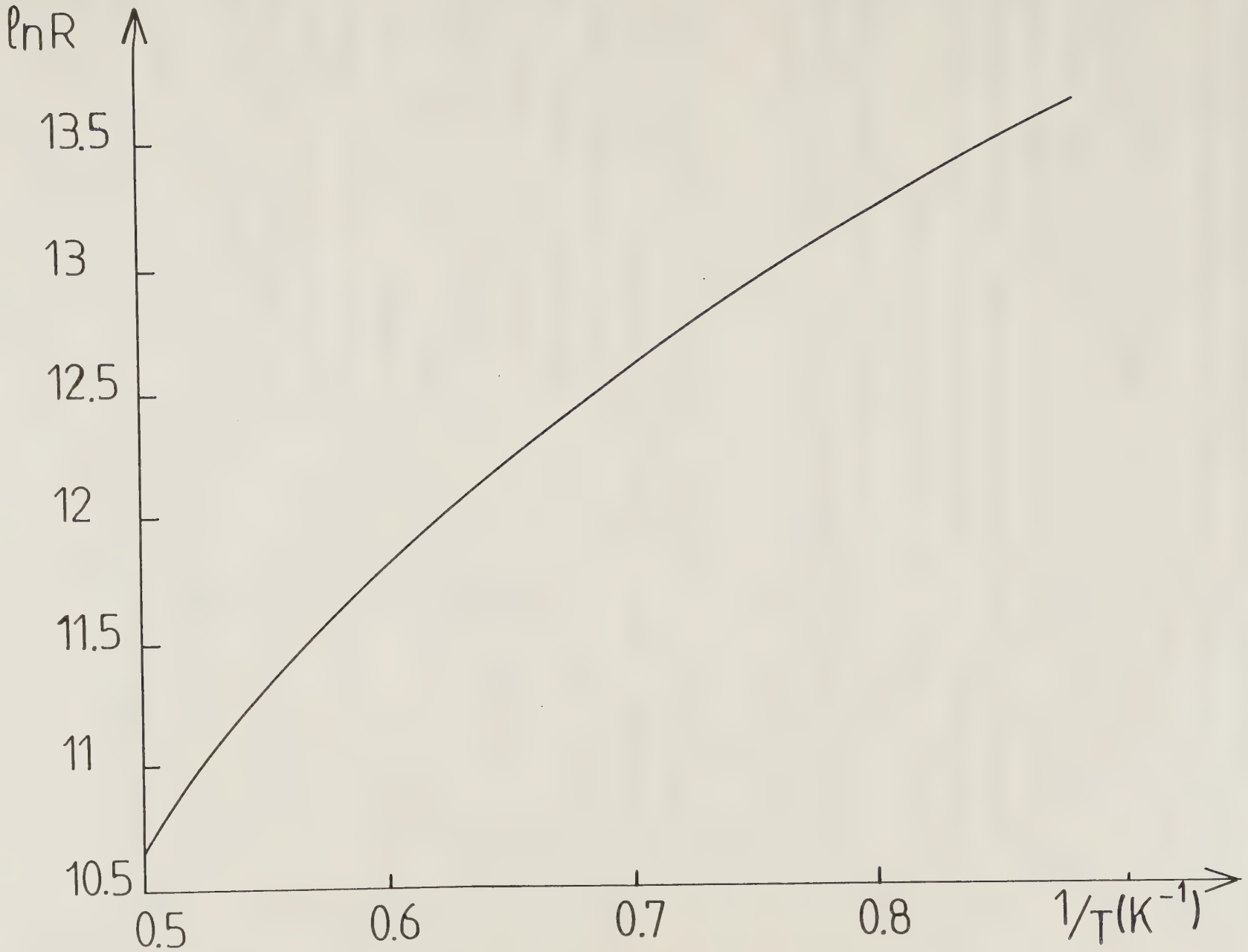


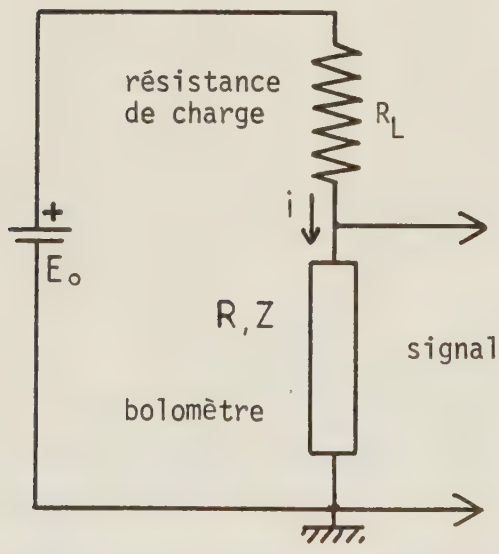
Figure 5: Variation de la résistance du bolomètre avec la température.

E_1, indépendant de n_A, est l'énergie d'ionisation accepteur-bande de valence. Pour le système Ge:Ga E_1 vaut env.116 K et le terme exponentiel par conséquence est plus petit que 7.10^{-14} à T<4,2 K.

Le deuxième terme est dû à la conduction par recouvrement d'orbitales d'impuretés. Ce recouvrement n'apparait qu'à partir de n_A = qq. $10^{16} cm^{-3}$. Son influence est négligeable aux températures de l'hélium pompé (T∿1K) par rapport au-processus 3 qui est causé par la conduction par saut entre les sites des accepteurs en présence de donateurs compensateurs. Ce mécanisme disparait pour n_A approchant 10^{17} cm^{-3}. Selon Fritsche et Cuevas [13] c'est ce dernier mécanisme qui est responsable de la conduction en dessous de 2 K.

La variation de log(R) en fonction de 1/T de notre élément bolomètre (fig.5) ne montre pas le comportement linéaire attendu avec cette dernière hypothèse et suggère la présence simultanée du processus 2. On peut donc penser que $10^{16} < n_A < 10^{17}$.

La pente de la courbe de la fig.5 donne directement la variation de l'énergie d'activation apparente en fonction de la température, fig.6.
En utilisation normale le bolomètre est branché selon le schéma de la fig.7.



La source de polarisation E_o crée un courant de mesure i. Ce courant est autant plus constant que R_L est supérieur à R. On récupére sur les bornes du bolomètre, de résistance R = E/i et de résistance dynamique Z = dE/di, le signal E. R et Z sont fonction de l'apport de chaleur par effet Joule et par le flux lumineux d'une part et de son évacuation à travers la conductance thermique G des fils d'amenée de courant vers le bain froid de température T_o d'autre part.

Fig.7: Schéma de polarisation et de mesure du bolomètre.

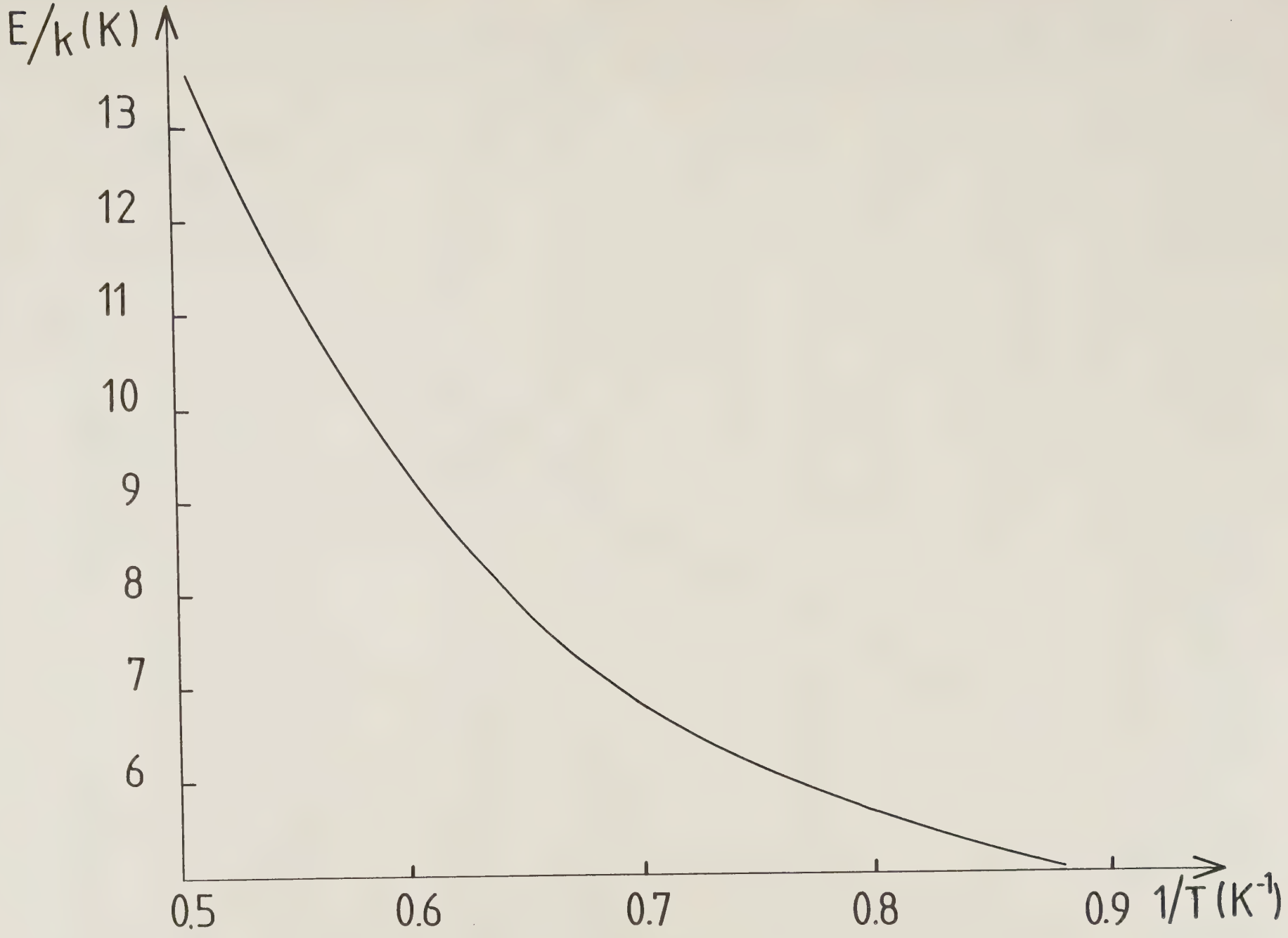


Figure 6: Variation de l'énergie d'activation apparente avec la température.

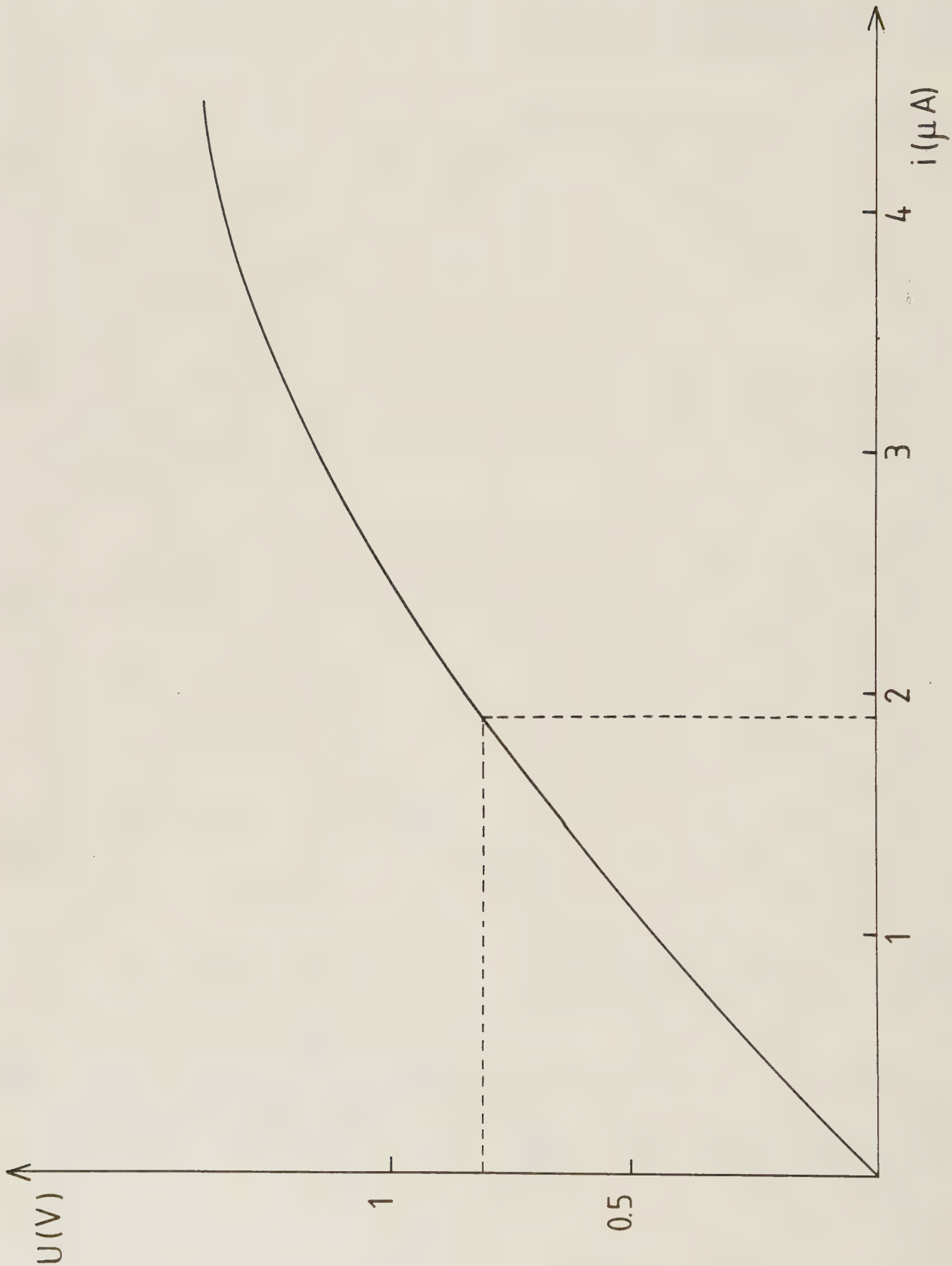


Figure 8: Caractéristique courant/tension du bolomètre à T_o= 1,3 K

Jones [14] montre que l'on peut atteindre tous les paramètres statiques déterminant les performances d'un bolomètre par une mesure thermique (R(T)) et une mesure purement électrique, celle de E(i) à $T = T_o$ et à flux incident nul. On suppose que l'apport de chaleur en régime stationnaire par effet Joule est équivalent à celui du flux absorbé.

a) La conductance thermique G

La conductance thermique globale à $T = T_o$:

$$G = (dP/dT)_{T_o} \qquad (2)$$

se détermine en utilisant R(T) et E(i), voire P(R) = E.i(R):

$$G = (dP/dR).(dR/dT) \qquad (2')$$

A T_o = 1,3 K on a mesuré la caractéristique de la fig.8.Eq.2' donne alors:

$$G = 55\ \mu W/H.$$

en général G ne dépend que très peu de T_o.

b) La sensibilité S

Soit dE la réponse du bolomètre lors d'une petite variation dQ du flux absorbé, la sensibilité S leur rapport:

$$S = (dE/dQ)_{To} \qquad (3)$$

On peut assimiler dQ à une puissance électronique dP équivalente. En utilisant la caractéristique E(i) du bolomètre on peut alors exprimer S par

$$S = \frac{1}{2E} \cdot \frac{R_L\ (Z - R)}{Z + R_L} \qquad (4)$$

On évalue donc S, au point de fonctionnement T_o choisi, pour différents courants de polarisation. La fig.9 montre que S augmente de façon monotone avec le courant de polarisation dans la gamme de courant considérée. Puisque le courant traversant le bolomètre génère également du bruit, il faut trouver le meilleur compromis entre sensibilité élevée et quantité de bruit: le meilleur rapport signal/bruit. L'optimum se situe aux alentours de:
i = 2 μA, E = 0,85 V et S se chiffre à:

$$S = -\ 43\ kV/W.$$

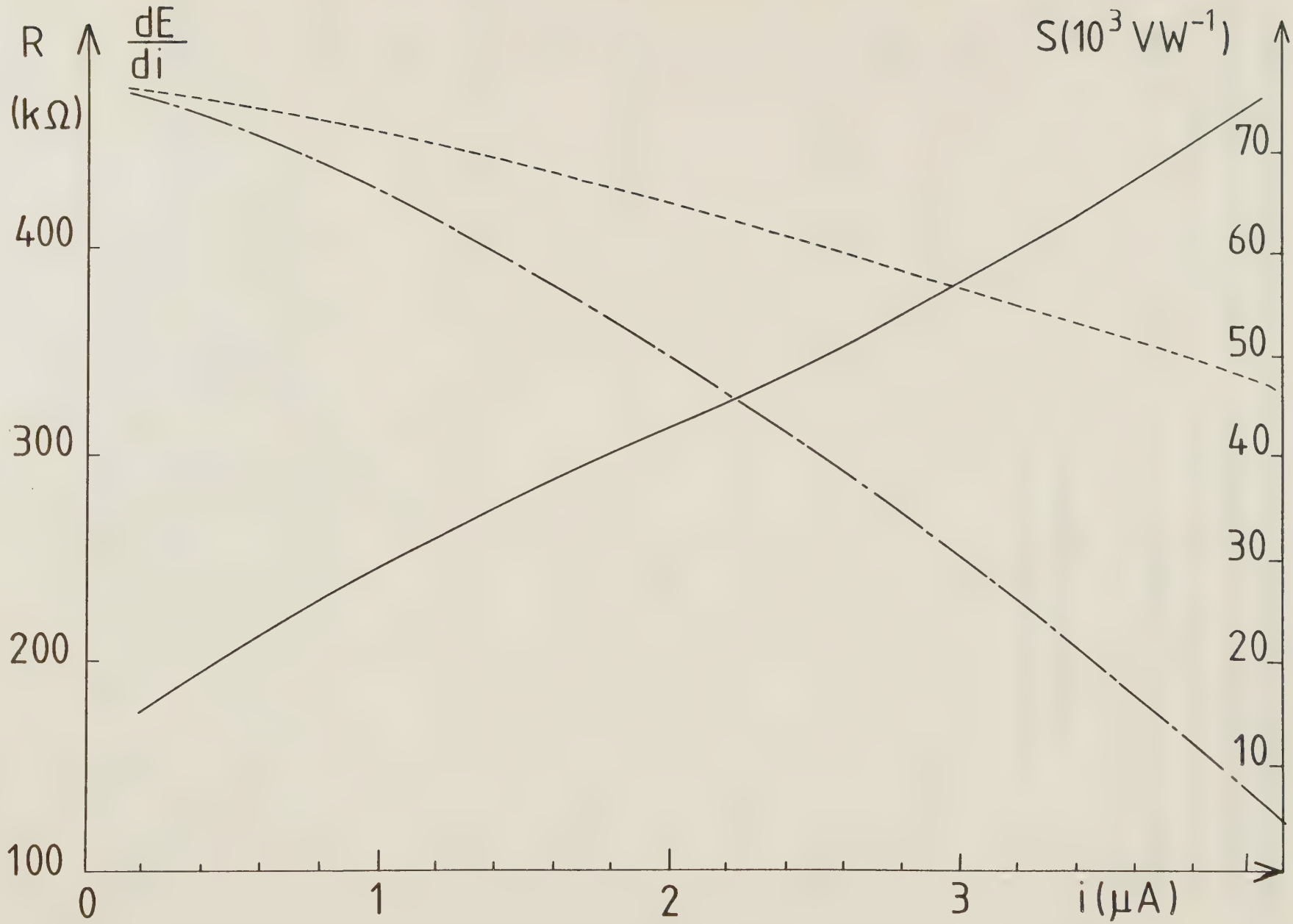


Figure 9: Sensibilité (——), impédances statique (-----) et dynamique (—·—·—·) du bolomètre en fonction du courant de polarisation. La température de fonctionnement est T_o= 1,3 K.

La température du bain froid T_o = 1,3 K a été choisie suffisamment au-dessus de la température limite du montage cryogénique ($T_{lim} \sim 1{,}03$ K) pour permettre un asservissement efficace du point de fonctionnement.

c) La puissance de bruit équivalente

La tension de bruit générée par le bolomètre lui même s'élève théoriquement à quelques nanovolts, il est donc difficile à déterminer expérimentalement. Vu que le bolomètre se trouve toujours associé à d'autres éléments générateurs de bruit (résistance de charge et amplificateur) nous avons préféré n'apprécier le bruit qu'en bout de chaine de mesure. Il est donc représentatif pour la totalité du montage:

$$E_b \simeq 0{,}2\ \mu V, \text{ bande passante 1 Hz.}$$

Avec la valeur de la sensibilité trouvée plus haut on peut calculer la puissance détectée pour laquelle le rapport signal/bruit devient unité (N.E.P.):

$$N.E.P. = 5.10^{-12}\ W/Hz.^{1/2}$$

d) La constante de temps du bolomètre

Jusqu'ici nous n'avons considéré que les performances statiques du bolomètre. En utilisation habituelle, par contre, on module la lumière de la source pour appliquer une détection synchrone du signal, ce qui permet de limiter la bande passante de l'amplificateur à volonté. Si la fréquence de modulation ν n'est pas trop élevée on peut négliger le temps de thermalisation dans le volume du bolomètre et la seule constante de temps intervenant dans la réponse du détecteur sera:

$$\tau = C/G \qquad (5)$$

où C est la capacité thermique et G la conductance déjà définie. Dans ce cas la sensibilité $S(\nu)$ est analogue à la fonction de transfert d'un filtre passe-bas simple:

$$S(\nu) = S\,[1 + (2\pi\nu\tau)^2]^{-1/2} \qquad (6)$$

En observant le déphasage entre le flux incident et le signal engendré on déduit pour la fréquence ν' où ce déphasage atteint $\pi/4$:

$$\tau = 1/2\ \pi.\ \nu' = 4.10^{-3}\ s. \qquad (7)$$

Température du bain froid	T_o = 1,3 K
Energie d'activation à T_o	ε/k = 5,9 K
Conductance thermique	G = 55 µW/K
Point de fonctionnement électrique	i_o = 2 µA
	E_o = 0,85 V
Résistance à T_o	R = 422 kΩ
Résistance dynamique à T_o	Z = 347 kΩ
Sensibilité à T_o, i_o, E_o	S = 43 kV/W
Puissance équivalente du bruit	N.E.P. = $5 \cdot 10^{-12}$ $W/\sqrt{Hz}$
Constante de temps	τ = $4 \cdot 10^{-3}$ s

Tableau I : Les caractéristiques du bolomètre.

Cette valeur de la constante de temps limite la gamme des fréquences de modulation utilisables à ∿40 Hz en admettant une chute de S d'un facteur 2 pour la fréquence la plus élevée.

Le tableau I récapitule les caractéristiques que nous venons de discuter.

2.5. LA LOGIQUE DE COMMANDE DE MESURE AUTOMATIQUE

Le nombre d'échantillons de l'interférogramme nécessaire à établir une estimation satisfaisante du spectre étudié peut être très élevé. Nous utilisons couramment ∿ 2000 points par spectre. Il est hors question d'acquérir ces données et de les perforer à la main sur cartes d'ordinateur. Nous avons donc conçu un système d'acquisition de données automatique.
Ce système est géré par l'unité logique de commande. Elle effectue d'une manière répétitive les opérations suivantes:

- avance du miroir mobile de l'interféromètre d'un nombre de pas prédéterminé.
- attente de durée Δt en fonction de la constante de temps choisie sur l'amplificateur à détection synchrone ($\Delta t \simeq 5.R.C$)
- déclenchement de la conversion analogique/digitale dans le voltmètre numérique.
- la fin de conversion est signalée à un transcripteur associé à une perforatrice de ruban papier.
- la perforatrice signale à l'unité de commande la fin du cycle de perforation.
- la séquence se répète.

Pour enregistrer un interférogramme il suffit donc de positionner le miroir mobile à la différence de marche initiale, - x, de lancer le cycle automatique et d'arrêter lorsque le miroir est arrivé à la position finale, +x.

2.6. LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT NUMERIQUE

A l'issue d'une série d'expériences, on dispose sur ruban perforé de plusieurs enregistrements d'interférogramme. Ceux avec un échantillon monté sont classés "spectres" et ceux sans échantillon sont les "blancs". Les caractéristiques de notre appareillage semblent évoluer très lentement. Il n'est pas nécessaire de réenregistrer les "blancs" pour chaque expérience. A titre d'exemple, nous utilisons des "blancs" enregistrés il y a 2 ans avec des résultats corrects.

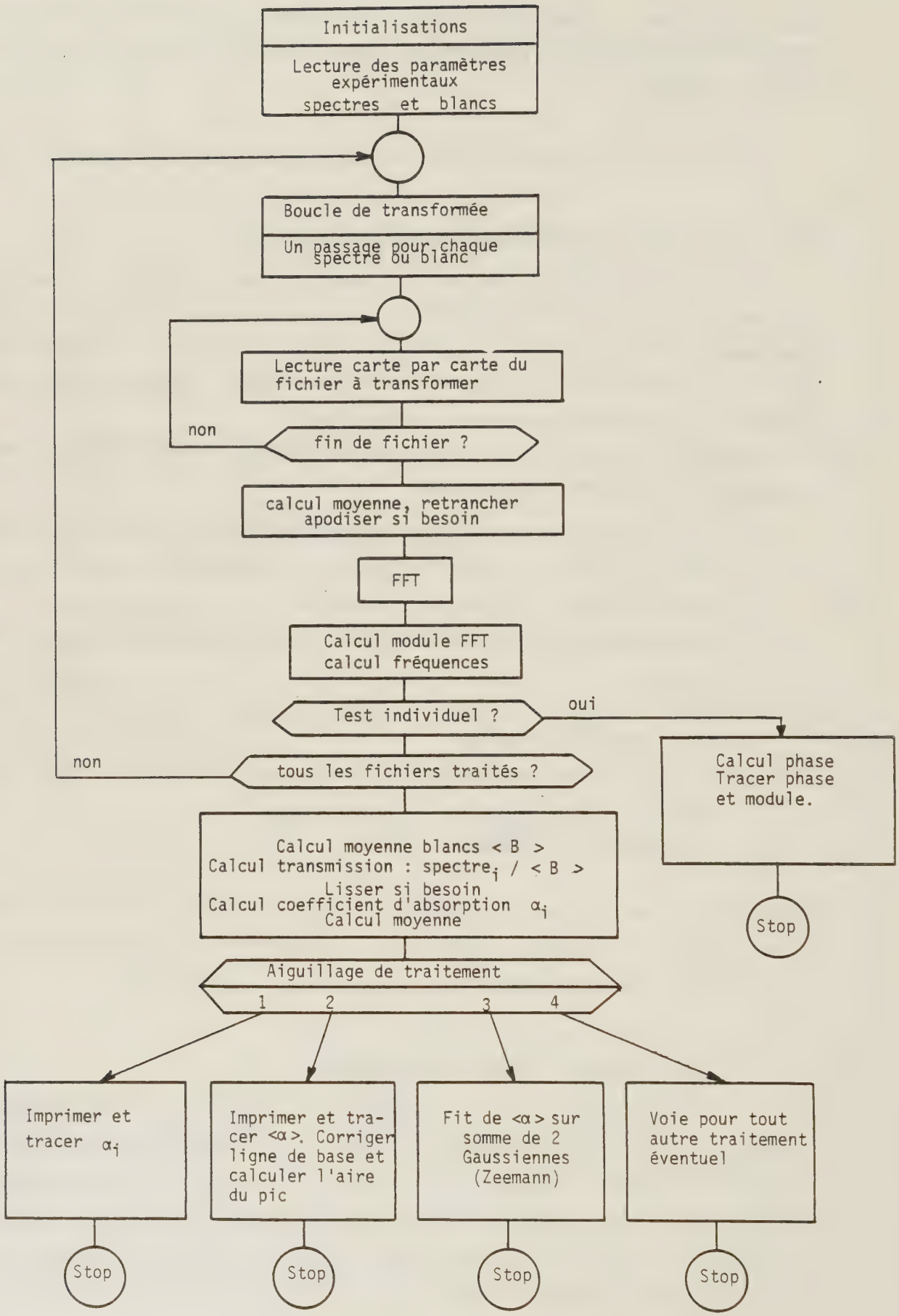


Figure 10: Organigramme du programme de calcul des spectres et de leur traitement.

Nous préférons enregistrer le même interférogramme, plusieurs fois au lieu de faire un seul enregistrement de durée équivalente : des influences transitoires peuvent provoquer la prise en compte de points échantillonnés aberrants. Ces échantillons aberrants sont équivalents à des pics de Dirac superposés qui introduiraient des oscillations étendues dans le spectre calculé. Puisque de tels défauts sont difficilement réparables a posteriori, nous excluons tout simplement l'enregistrement défectueux.

Dans un premier pas du dépouillement, ce ruban est lu, interprété et transcrit sur cartes perforées au CIRCE. Ces paquets de cartes peuvent être combinés à volonté et forment avec une carte "titre" et quelques cartes portant les paramètres expérimentaux l'entrée du programme de traitement dont l'organigramme est donné en figure 10. Ce programme débute avec la lecture des paramètres expérimentaux communs au lot d'interférogrammes à traiter. Puis on lit et transforme un à un les interférogrammes. Chaque enregistrement est symétrisé et éventuellement apodisé avant transformation. L'apodisation utilise la fonction c discutée au chapitre 1. La transformée est effectuée selon la méthode de Cooley-Tukey [15] dont le programme est disponible en bibliothèque aussi bien à CIRCE qu'à UNIVAC. Une sortie spéciale permet d'inspecter la variation de la phase et du module de la transformée d'un interférogramme douteux.

Après transformation de tous les interférogrammes, on forme la moyenne des "blancs" qui servent de spectres de comparaison : $\langle B \rangle$; puis, on calcule les spectres de transmission individuels :

$$T_i(\nu) = \text{Spectre}_i / \langle B \rangle \qquad (8)$$

A ce stade, on peut appliquer un lissage par convolution sommaire avec la transformée de Fourier d'une fonction filtre passe-bas :

$$T_i(\nu_n) = 0{,}25.(T_i(\nu_{n-1}) + 2.T_i(\nu_n) + T_i(\nu_{n+1})) \qquad (9)$$

On calcule ensuite le coefficient d'absorption :

$$\alpha_i(\nu) = - 1/d \; . \; \log T_i \qquad (10)$$

et leur moyenne $\langle \alpha \rangle$.

Un aiguillage permet ensuite plusieurs sorties et traitements des résultats obtenus jusqu'ici :

- sortie numérique et graphique,
- calcul de l'aire d'un pic et de son barycentre,
- ajustage dans le sens des moindres carrés et autres traitements éventuels.

Cette partie du programme est écrite sous forme de sousroutines, donc facilement adaptable aux besoins du moment.

2.7. CONCLUSION

Dans cette partie instrumentale, nous nous étions donnés le but de construire un ensemble de spectroscopie dans l'infrarouge lointain ayant des performances au moins comparables aux meilleurs appareils décrits dans la littérature. Ce travail comportait à la fois une adaptation et une optimisation d'éléments de performances connues -principalement la partie optique- ainsi que la conception et la mise au point des éléments conférant au montage ses caractéritiques excellentes : cryogénie, détecteur, électronique et traitement numérique. Les performances visées étaient :

i) gamme de fréquences : 5 - 500 cm^{-1},

ii) résolution meilleure que 1 cm^{-1},

iii) possibilité de travailler avec des échantillons solides dans une gamme de températures comprise entre 1,3 et 50 K,

iv) possibilité d'appliquer un champ magnétique allant jusqu'à 5 T (limite des bobines supraconductrices de construction et de mise en oeuvre simples),

v) possibilité de mesurer aussi bien de très faibles que de très fortes densités optiques, typiquement $0,1 \leq DO \leq 4 - 5$.

Les deux premiers points de ce cahier des charges sont satisfaits par les caractéristiques mécaniques et optiques propres à l'interféromètre ($5 \leq \nu \leq 500 cm^{-1}$ $\Delta x \leq 10$ cm) et celles des fenêtres jouant le rôle de filtres passe-bas, installées à demeure sur le trajet optique :

- fenêtre de 1 mm d'épaisseur en TPX (nom commercial d'un polyoléfine de la ICI, Grande Bretagne). Pour cette fenêtre, la transmission T est $\sim 0,9$ à 5 cm^{-1} et descend à T = 0,5 vers 450 cm^{-1} pour remonter légèrement jusqu'à 500 cm^{-1} [Chantry, 9] ;
- fenêtre froide protégeant le bolomètre en polyéthylène chargé de carbone d'une épaisseur de 0,1 mm. T est pratiquement constant et $\geq 0,99$ pour toute la gamme de fréquences considérée, à l'exception d'une faible bande d'absorption vers 67 cm^{-1} ($T \geq 0,98$) Baldecchi et Melchiorri, 16].

Un spectre publié en collaboration avec Petitgrand [17] illustre la très bonne résolution que l'on peut obtenir avec l'appareil, puisque le mode résonnant

antiferromagnétique dans $FeCl_2$ est mesuré avec une résolution de 0,25 cm^{-1}.

Le but énoncé au point (iii) n'a pas pu être atteint. En effet, une trop grande conductibilité thermique du cône de lumière reliant le porte-échantillon et le bolomètre rend le maintien du point de fonctionnement impossible au-delà de 20 K. Toutefois, ce défaut serait assez facile à corriger, si nécessaire, par une modification du porte-échantillon.

Bien que nous n'ayons pas encore utilisé des champs magnétiques dépassant 4 T, nous sommes convaincus que les performances annoncées par le constructeur de la bobine (J.C. Vallier, laboratoire des champs intenses, Greboble) sont bien réelles.

Les performances en mesure de densité optique sont liées au rapport signal/bruit du système de mesure d'intensité dont le maillon le plus important est le détecteur bolométrique. Pour mieux situer les performances de notre détecteur, nous réunissons dans un tableau comparatif (tableau II) les caractéristiques des bolomètres d'autres auteurs avant de passer à deux exemples illustrant ces bonnes performances. Notons, concernant ce tableau, les différences dans les conditions d'évaluation de la puissance équivalente du bruit (N.E.P.). En détaillant les différentes contributions au bruit mesuré comme le font par exemple Hadni et al [7], nous constatons pour notre bolomètre essentiellement les mêmes performances que pour ceux du groupe II qui utilisent des conditions de fonctionnement très semblables. En ce qui concerne les performances très alléchantes des bolomètres des groupes III et IV, il ne faut pas perdre de vue qu'elles ont été obtenues avec des efforts technologiques nettement supérieurs (^3He fourchette de la température de fonctionnement très faible). Les performances de notre bolomètre sont liées au point de fonctionnement choisi qui est loin d'être optimal à cet égard. Ce choix, par contre, nous permet de travailler avec une très bonne sensibilité et un rapport signal/bruit élevé dans des situations de rayonnement incident très variées : échantillons à absorption totale très variable, divers filtres froids et spectres de comparaison sans échantillon. Jugeons-en à l'aide de quelques spectres typiques.

Le premier exemple (fig 11) montre le spectre de MgO : Fe^{2+} (0,43 % ;4,2 K ; ép. = 0,662 cm) entre 20 et 180 cm^{-1}. L'interférogramme a été mesuré par 250 points répartis sur une différence de marche optique de 0,25 cm ; l'enregistrement demandait ~ 1 h. La séparatrice utilisée était une feuille de Mylar de 0,012 mm d'épaisseur. Ce choix de paramètres autorise l'étude du spectre entre 0 et 250 cm^{-1} avec une résolution (sans apodisation) de 4 cm^{-1}. En pratique, la

Classe de performances	Auteurs référence	Nature du détecteur	Température	Sensibilité	N.E.P.	Constante de temps	Remarques
			K	kV/W	$W \cdot Hz^{-1/2}$	s	
I	[8]	pyroélectrique	300	10^2-10^6	$\sim 5 \cdot 10^{-10}$	10^{-6}-10^{-9}	N.E.P du détecteur
	[8]	pneumatique	300	10^5-10^6	$\sim 10^{-10}$	10^{-2}	"
II	[18]	carbone	1,2-1,8	50-500	10^{-11}-10^{-12}	$7\text{-}40 \cdot 10^{-3}$	N.E.P. syst. total
	[6]	Ge:Ga:Sb	1,65	42	$2{,}3 \cdot 10^{-12}$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	N.E.P. avec préampli.
	[19]	Ge:In	1,7	120	$6 \cdot 10^{-12}$-$8 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-3}$	N.E.P. du détecteur
	[7]	Ge:Ga	1,3	100	$5 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 10^{-4}$	N.E.P. total
	[20]	Ge:Ga:Sb	4,2	25	$7 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-4}$	N.E.P. du détecteur
III	[21]	Ge:In:Sb	^{3}He 0,31	~ 1000	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-3}$	"
	[22]	"	^{3}He 0,37	2000	$3 \cdot 10^{-14}$	10^{-2}	avec éléctronique
IV	[23]	Al/saphir supracond.	$\sim 1{,}3$	74	$1{,}7 \cdot 10^{-15}$	$60 \cdot 10^{-3}$	N.E.P. du détecteur
	[23]	Pb/Cu/saphir Josephson SNS	1,7	2,9	$5 \cdot 10^{-15}$	qq. 10^{-1}	"
présent travail		Ge:Ga	1,3	43	$5 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-3}$	N.E.P. total

Tableau II : Caractéristiques de notre détecteur en comparaison avec celles annoncées par différents auteurs.

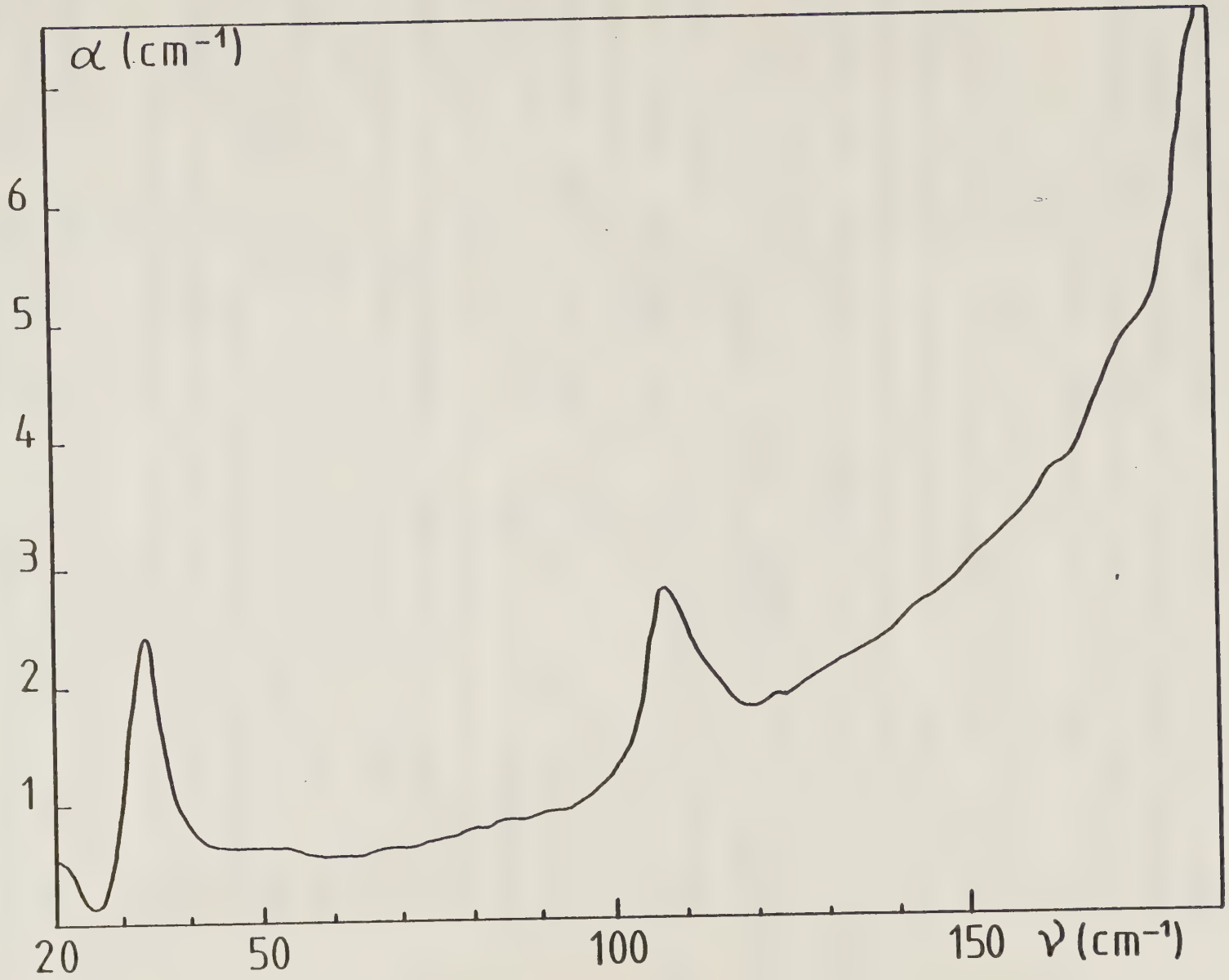


Figure 11: Exemple d'un spectre de large bande ($MgO:Fe^{2+}$). La résolution est d'env. 4 cm^{-1}.

partie utilisable est plus faible. Du côté basse énergie, l'intensité de la source et l'efficacité de la séparatrice décroissent avec la fréquence ; du côté haute énergie, les résultats sont moins bons à cause du premier minimum d'efficacité de la séparatrice et la densité optique de plus en plus élevée de la matrice MgO (en extrapolant ce fond d'absorption vers 250 cm^{-1}, on arrive à une densité optique de DO = 8). Dans la partie utilisable du spectre, la valeur de DO varie entre 0,15 à ν = 20 cm^{-1} et 2,1 à ν = 180 cm^{-1}. Pour un échantillon de 1 cm d'épaisseur, le maximum permis par notre porte-échantillon, on pourrait détecter des variations du coefficient d'absorption de $\Delta\alpha_{min} \leq 0{,}1\ cm^{-1}$ dans la région centrale du spectre (efficacité maximale de la séparatrice).

Le deuxième exemple (fig 12 a,b) correspond au spectre de $CdCl_2 : Fe^{2+}$ (2 % ; 1,4 K ; ép. = 0,06 cm) qui présente un pic à la limite de basse énergie de notre installation. Il a été obtenu en moyennant 5 spectres calculés à partir d'interférogrammes mesurés en 264 points répartis sur une différence de marche optique de 1 cm. La séparatrice de 0,1 mm d'épaisseur a son maximum d'efficacité à 15 cm^{-1}. Le spectre (trait continu) est déformé par des interférences de lame mince. Ici, le bon rapport signal/bruit nous permet de retrouver le spectre "caché". Le tracé en pointillés montre le résultat d'un calcul a priori de ces interférences en supposant un spectre comportant principalement une raie d'absorption située à 5,1 cm^{-1} avec un coefficient d'absorption α = 26 cm^{-1} et une largeur à mi-hauteur de 1,5 cm^{-1} due à l'ion de Fe^{2+} isolé. La largeur apparente de la raie est celle de la fonction d'appareil apodisée et ne représente pas la largeur naturelle beaucoup plus faible. Pour la matrice, nous avons supposé une épaisseur de 0,06 cm, un coefficient d'absorption moyen, α = 1,5 cm^{-1}, et un indice de réfraction constant de n = 2,75. Ces paramètres, à l'exception de celui de l'épaisseur, ont été obtenus par un procédé d'ajustage visuel sur microordinateur graphique. Pour mieux ajuster la courbe calculée sur le spectre, il aurait fallu tenir compte de la variation de l'indice au voisinage de la raie, ce qui aurait augmenté le nombre de paramètres au-delà des possibilités de cette méthode simple. Le pic d'absorption présente une DO de $\sim$ 0,8 et les oscillations dues aux interférences sont assimilables à des variations de la DO de 0,03 crête-crête, ce qui illustre les excellentes performances en rapport signal/bruit à des fréquences généralement réservées aux interféromètres lamellaires.

Pour conclure, il nous semble nécessaire de remarquer qu'il est bien évident que, ni ces quelques exemples, ni les études rapportées aux chapitres suivants de ce mémoire, sont limitatives vis-à-vis des applications de notre appareillage.

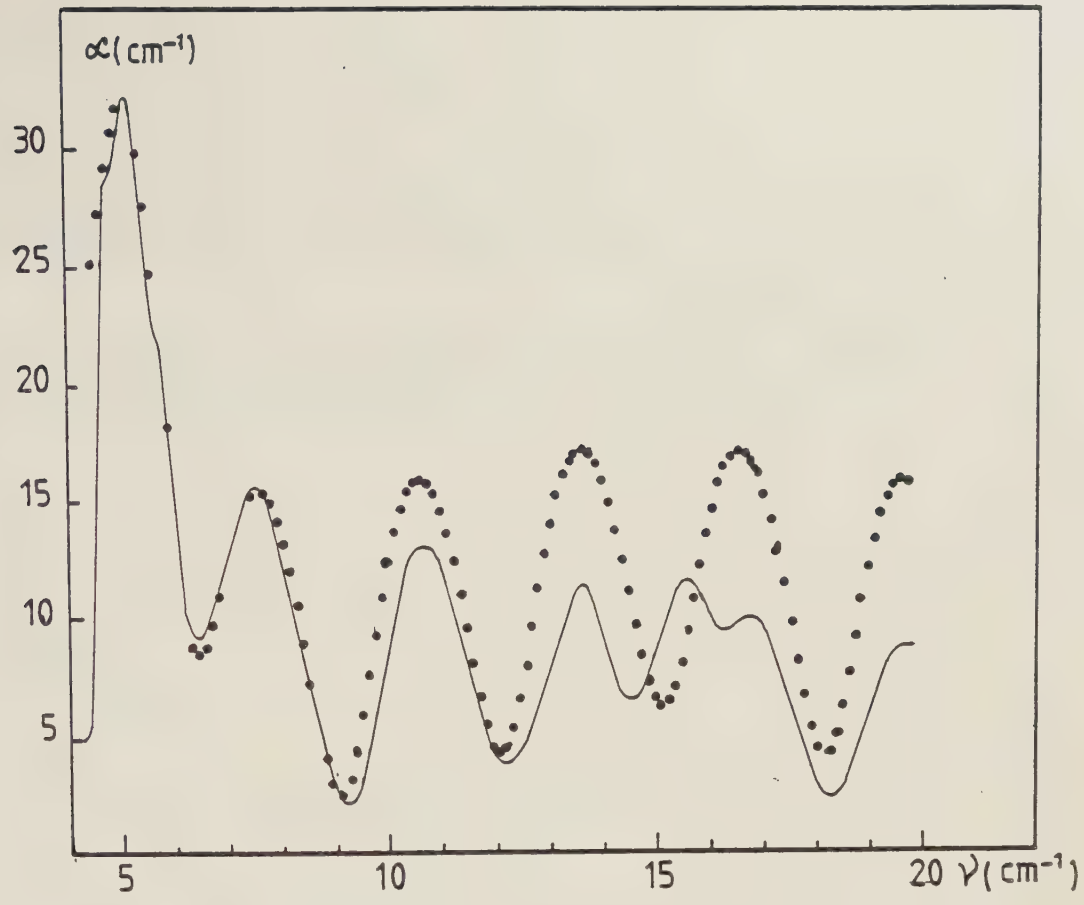


Figure 12: Spectre de $CdC\ell_2:Fe^{2+}$;(__)spectre mesuré , (·····):spectre obtenu par calcul des interférences à partir du spectre synthéthique montré plus bas.

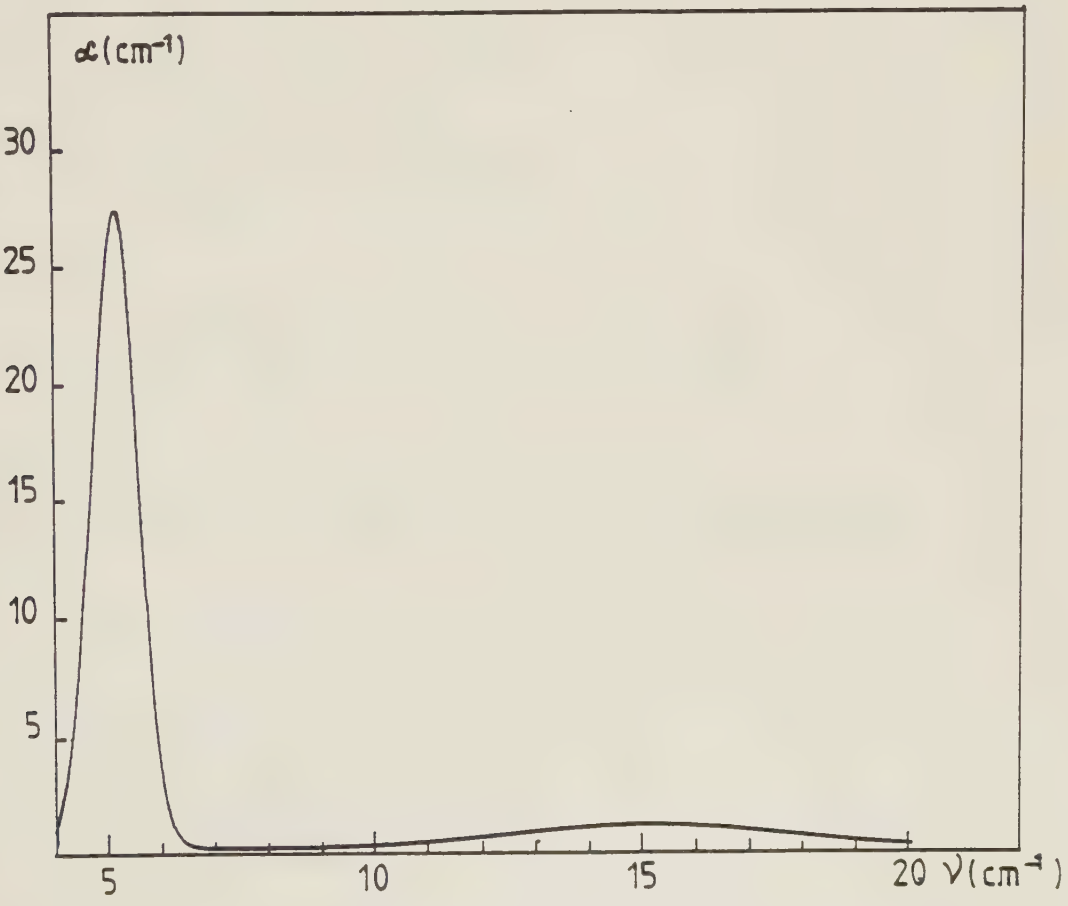


Figure 12: Spectre de $CdC\ell_2:Fe^{2+}$ débarrassé des franges d'interférences.

Depuis, il a servi à des recherches sur des problèmes aussi variés que :

- états liés à n magnons (FeI_2, $CsCrCl_3$, en collaboration avec A. Brun et D. Petitgrand),
- modes accordéon dans les polymères (en collaboration avec A. Brun et J. Rault).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2

[1] P. MEYER et P. LAGARDE
J. Phys., 37, N° 12, 1387-1390 (1976).

[2] J. BOHDANSKY
Z. Phys., 149, 383 (1957).

[3] M.F. KIMMIT
Roy. Radar Estab. Techn. Note N° 716 (1965)

[4] E.K. PLYLER, D.J.C. YATES et H.A. GEBBIE
J. Opt. Soc. Am., 52, 859 (1962).

[5] M.J.E. GOLAY
Rev. Sci. Instrum., 18, 347 (1947).

[6] S. ZWERDLING R.A. SMITH et J.P. THERIAULT
IR.Phys., 8, 271-336 (1968).

[7] A. HADNY, P. STRIMER et R. THOMAS
Nouv. Rev. Opt. Appl., 2, N° 6, 379-388 (1971).

[8] T.G. BLANEY
J. Phys. E, Sci. Instrum., 11, 856-881 (1978).

[9] G.W. CHANTRY, H.M. EVANS, J.W. FLEMING et H.A. GEBBIE
I.R. Phys., 9, 31 (1969).

[10] P.W. KRUSE, L.D. Mc GLAUCHLIN et R.B. Mc QUISTAN
Elements of Infrared Technology, ch. 8, 265, John Wiley (1963).

[11] E.H. PUTLEY
Proc. Phys. Soc. (London), 73, 280 (1959).

[12] E.H. PUTLEY
Proc. IEEE, 51, 1412 (1963).

[13] H. FRITSCHE et M. CUEVAS
Phys. Rev., 119, 1238 (1960).

[14] R.C. JONES
J. Opt. Soc. Am., 43, N° 1, 1-14, (1953).

[15] J.W. COOLEY et J.W. TUKEY
Math. Comput., 19, N° 90, 297 (1965).

[16] M.G. BALDECCHI et B. MELCHIORRI
I.R. Phys., 13, 189 (1973).

[17] P. MEYER et D. PETITGRAND
Rev. Phys. Appl., 11, 661-664 (1976).

[18] C. CORSI, G. DALL'OGLIO, G. FANTONI et F. MELCHIORRI
I.R. Phys., 13, 253-272 (1973).

[19] Y. NAKAGAWA et H. YOSHINAGA
Japon J. Appl. Phys., 9, N° 1, 125-131 (1970).

[20] N. CORON, G. DAMBIER, J. LEBLANC et J.P. MOALIC
Rev. Sci. Instrum., 46, N° 4, 492-494 (1975).

[21] J.V. RADOSTIZ, I.G. NOLT, P. KITTEL et R.J. DONNELLY
Rev. Sci. Instrum., 49, N°1, 86-88 (1978).

[22] H.D. DREW et A.J. SIEVERS
Appl. Opt., 8, N° 10, 2067-2071 (1969).

[23] J. CLARKE, G.I. HOFFER, P.L. RICHARDS et N.H. YEH
J. Appl. Phys., 48, N° 12, 4865-4879 (1977)

SPECTROSCOPIE DE L'ION Fe^{2+} ISOLE DANS UN ENVIRONNEMENT OCTAEDRIQUE

3.1. Introduction

3.2. L'ion Fe^{2+} en champ cubique pur

3.2.1. Résultats de la théorie du champ cristallin

3.2.2. Résultats expérimentaux antérieurs

3.2.3. Le spectre de MgO : Fe^{2+} entre 20 et 180 cm^{-1}

3.2.4. Discussion

3.3. L'ion Fe^{2+} dans une matrice de $CdC\ell_2$ - l'effet d'une distorsion trigonale du champ cristallin

3.3.1. Situation du problème

3.3.2. Résultats expérimentaux

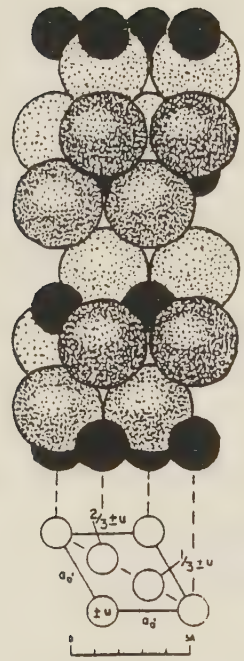
3.3.3. Interprétation

Annexe A

Annexe B

Annexe C

Références bibliographiques



Cl^-

Fe^{2+}

Figure 1: La structure de $FeCl_2$ - maille hexagonale

CHAPITRE 3

SPECTROSCOPIE DE L'ION Fe^{2+} ISOLE DANS UN ENVIRONNEMENT OCTAEDRIQUE

3.1. INTRODUCTION

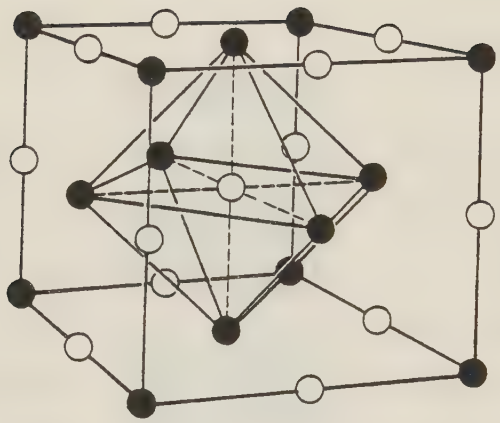
La majeure partie du travail expérimental exposé dans ce mémoire est consacrée à la spectroscopie à très basse énergie (5-60 cm^{-1}) des composés $FeCl_2$ et $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ où le Cd, de concentration x , se substitue aux ions de Fe et constitue un diluant diamagnétique. Dans ce type de composé, fig.1, les ions métalliques et les ions de chlore sont arrangés dans des plans hexagonaux. Chaque plan métallique est isolé des autres par deux plans de chlore, les ions de chlore étant situés suivant des octaèdres autour des ions métalliques [Wyckhoff, 1].

Si, dans le composé ferreux pur ou faiblement dopé, des effets d'échange magnétique entre les ions de Fe existent, [Carrara 2, Ono et al. 3], il reste néanmoins vrai que le spectre des ions Fe^{2+}, même à basse énergie, est marqué par la symétrie cubique du champ cristallin. La démarche théorique généralement utilisée est de traiter en partant du champ cubique pur l'interaction spin-orbite et la déviation trigonale selon leur importance comme une perturbation en ajoutant à la fin la perturbation par l'échange entre ions de fer voisins selon un hamiltonien de la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_K + \mathcal{H}_T + \mathcal{H}_E$$

Il nous a semblé intéressant de tenter de suivre dans ce chapitre les deux premiers pas de cette démarche théorique en étudiant le spectre de l'ion Fe^{2+} placé d'abord dans une matrice purement cubique : MgO et puis dans une matrice présentant une faible distorsion trigonale, semblable à celle existant dans $FeCl_2$: $CdCl_2$.

La présence de difficultés techniques liées à l'obtention de ces spectres constituait en outre un excellent moyen d'évaluation des performances de notre montage expérimental (cf. ch. 2.6, fig.11 et 12).



● O^{2-}

○ Mg^{2+}

Figure 2: La structure de MgO.

3.2. L'ION Fe^{2+} EN CHAMP CUBIQUE PUR

3.2.1. Résultats de la théorie du champ cristallin

Rappelons d'abord que Fe^{2+} possède dans sa couche d 6 électrons, configuration désignée par $3d^6$. Cette couche est le siège des propriétés magnétiques de l'ion et, puisque c'est la couche extérieure, on peut prévoir une grande influence de l'environnement sur ces propriétés.

L'application de la règle de Hund permet de trouver la structure de l'état fondamental de l'ion libre : $^5D_4$. La dégénérescence de l'état fondamental est donc de 5 du point de vue orbital et de 5 en ce qui concerne le spin, soit 25.

La matrice de MgO forme un réseau cubique face centré, fig.2. Si l'ion de Fe^{2+} vient de substituer au Mg^{2+} il se trouve dans le centre d'un octaèdre d'atomes d'oxygène pratiquement parfait parce que la taille des deux ions est sensiblement la même. L'action du champ cubique lève la dégénérescence de l'état fondamental de l'ion libre. Low et Weger [4,a] on fait des calculs de champ cristallin dans ce cas en tenant compte de l'interaction spin-orbite au deuxième ordre. La fig.3 et le tableau I en donnent les résultats concernant les niveaux les plus bas :

$$E(\Gamma_{5g}) = 4Dq + 3\lambda + (9/25)\,\lambda^2/Dq$$

$$E(\Gamma_{3g}) = 4Dq + \lambda + (3/5)\,\lambda^2/Dq$$

$$E(\Gamma_{4g}) = 4Dq + \lambda + (6/5)\,\lambda^2/Dq$$

$$E(\Gamma_{1g}) = 4Dq - 2\lambda + (6/25)\,\lambda^2/Dq$$

$$E(\Gamma_{4g}) = 4Dq - 2\lambda + (6/5)\,\lambda^2/Dq$$

$$E(\Gamma_{5g}) = 4Dq - 2\lambda + (12/5)\,\lambda^2/Dq$$

Tableau I : Les premiers niveaux Zeeman de $^5D_4$ en champ cubique avec interaction L-S au deuxième ordre ($\lambda < 0$).

Le terme $^5D_4$ se sépare sous l'influence du champ cubique en un triplet $^5\Gamma_5$ et un doublet orbital, $^5\Gamma_3$ dans la notation de Bethe. Le doublet orbital se trouve à $\sim$ 10 Dq ($\sim$ 10.000 cm^{-1} pour $MgO:Fe^{2+}$, Dq= paramètre du

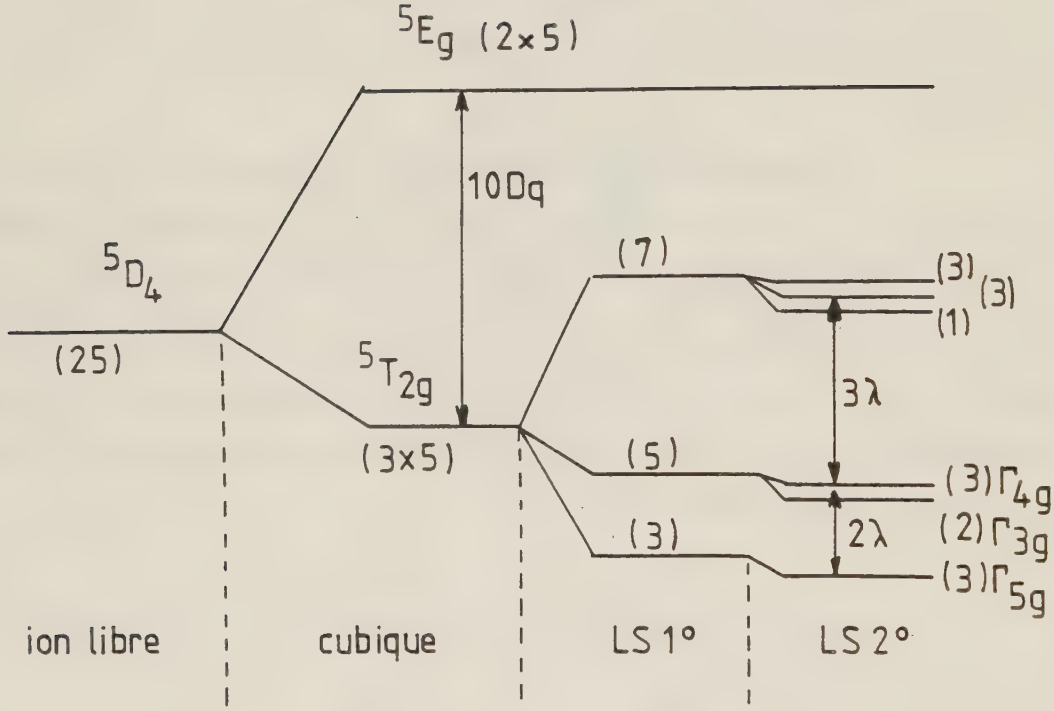


Figure 3: Les niveaux de Fe^{2+} sous l'action du champ cristallin et de l'interaction spin-orbite au 2ième ordre.

champ cubique) au-dessus du triplet et nous négligerons son influence dans notre étude. L'interaction spin-orbite continue à lever la dégénérescence et, au deuxième ordre, on obtient les niveaux les plus bas : un triplet suivi d'un doublet et un autre triplet très rapprochés, Γ_{5g}, Γ_{3g}, Γ_{4g}. Γ_{3g} et Γ_{4g} se trouvent à environ $2|\lambda|$ au-dessus du triplet fondamental et sont séparés de $3/5.\lambda^2/Dq$. λ, le paramètre caractérisant l'interaction spin-orbite, vaut ~ -100 cm^{-1} pour l'ion libre et ne change que peu en milieu cristallin en absence d'effets particuliers (covalence, effet Jahn-Teller, etc..). Un troisième groupe de niveaux, constitué d'un singulet et de deux triplets, se trouve encore $3|\lambda|$ plus haut [cf. également Abragam et Bleaney, 5].

3.2.2. Résultats expérimentaux antérieurs

Le système $MgO:Fe^{2+}$ a été étudié dans le passé par un grand nombre d'auteurs et par des méthodes très variées :

- RPE [Low et Weger, 4b, Wilkinson et al., 6].
- Résonance et absorption ultrasonique paramagnétique [Leisure et Bolef, 7].
- Absorption optique [Low et Weger, 4b, Jones, 8].
- Effet Mössbauer [Leider et Pipkorn, 9, Frankel et al., 10].
- Conductivité thermique [Morton et Lewis, 11].
- Absorption IRL [Wong, 12, Meyer et al., 13, Hjortsberg et al., 14].

Les premiers résultats de RPE [Low et Weger, 4b] mettaient en évidence certaines anomalies :

- La valeur du facteur g mesurée à partir de la raie principale ($g_{exp} = 3,428 \pm 0,002$) ne correspond pas à la valeur attendue par la théorie ($g_{th} = 3,527$).
- L'observation d'une raie supplémentaire très large ($\Delta \sim 500$ G) superposée à la première à la même valeur de g.
- L'observation d'une troisième raie, dissymétrique, à 2 fois la valeur de g.

Le facteur g théorique correspond à un Hamiltonien Zeeman effectif :

$$\mathcal{H} = g \cdot \beta \cdot HS \quad ; \quad \text{avec } S = 1 \qquad (1)$$

Il est constitué de trois termes :

$$g = g_S + g_L + g_{LS} = 3.(1,00114) + k/2 - (9/25).(\lambda/Dq) \qquad (2)$$

où les indices S,L et LS se rapportant aux contributions du spin, du moment orbital et du mélange par couplage spin-orbite avec les niveaux supérieurs. k tient compte d'un éventuel effet de covalence (k = 1 dans un cristal purement ionique). Le spectre optique mesuré par les mêmes auteurs donne la valeur du paramètre du champ cubique : $Dq = 1030 \pm 20 cm^{-1}$. Les auteurs déduisent de cet ensemble de paramètres une valeur du facteur de réduction orbitale par effet de covalence : k = 0,8. Pour un cristal de très forte ionicité comme MgO une telle valeur de k n'est pas très probable.

L'origine de la raie large ainsi que celle de la raie correspondant à M = 2, strictement interdite en symétrie cubique restait obscure.

Plus tard Ham [15] attire l'attention sur la présence éventuelle d'un effet Jahn-Teller dynamique susceptible d'avoir une importance sur la valeur de k comparable à celle de la covalence sans pour autant agir directement sur le triplet fondamental. Des expériences d'effet Mössbauer entre 4 K et l'ambiante de Leider et Pipkorn [9] ont mis en évidence une levée de dégénérescence d'origine quadrupolaire en-dessous de 20 K. La variation de la fréquence de relaxation des états Mössbauer excités avec la température suit une exponentielle en 1/T au-dessus de 14 K.

Les résultats de RPE et d'effet Mössbauer ont permis par la suite à Ham [16] :

- d'exclure définitivement un effet Jahn-Teller statique (le facteur g expérimental serait alors ~ 2 au lieu de $\sim 3,5$).
- de proposer un mécanisme concret permettant d'expliquer tout les phénomènes jusqu'ici observés.

Ham expliquait la présence des raies RPE interdites et de la séparation quadrupolaire des spectres Mössbauer par la présence, à l'échelle microscopique, de déformations d'orientation aléatoire aux sites des ions de Fe^{2+}. La variation de la fréquence de relaxation Mössbauer en fonction de la température suggérait un processus Orbach

vers les niveaux plus élevés. Ham calculait que ces niveaux sont situés à environ 100 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental. Or, la théorie du champ cristallin situe les niveaux immédiatement au-dessus du fondamental (Γ_3, Γ_4) à $2|\lambda|$, soit à 200 cm^{-1} environ. Une telle réduction de la distance entre l'état fondamental et les niveaux Γ_3 et Γ_4 peut provenir de l'effet combiné d'un effet Jahn-Teller dynamique et de la covalence.

A ce stade une étude directe du spectre de MgO:Fe^{2+} par absorption dans l'infrarouge lointain semblait indispensable. Une première étude par Wong [12] entre 10 et 220 cm^{-1} ne révélait, mise à part une structure faible entre 27 et 33 cm^{-1}, qu'un pic à 105 cm^{-1} d'une largeur à mi-hauteur de 9 cm^{-1}. Dans le cadre de la théorie du champ cristallin les niveaux Γ_3 et Γ_4 sont séparés par $\sim$ 6 cm^{-1}. Si on attribuait le pic observé par Wong aux transitions $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_3$ et $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_4$ réduites par l'action jointe de l'effet Jahn-Teller et de la covalence, l'absence de structure sur ce pic reste inexpliquée car l'effet Jahn-Teller devrait agir de la même façon sur les niveaux Γ_3 et Γ_4. Ce fait et des doutes sur la technique expérimentale de Wong (spectromètre à réseau peu performant, température de l'échantillon 20,3 K, résolution annoncée 2 cm^{-1}) nous ont amené à déterminer de nouveau le spectre de l'ion Fe^{2+} dans MgO à la température de l'Hélium liquide en utilisant l'appareillage décrit au chapitre précédent.

3.2.3. Le spectre de MgO:Fe^{2+} entre 20 et 180 cm^{-1}

Nous disposions pour la mesure du spectre de l'ion Fe^{2+} dans MgO de deux échantillons dopés à 0,43% et 0,75%. Ces échantillons ont été fournis par les établissements W. et C. Spicer Ltd. en Angleterre. Les spectres obtenus avec ces deux échantillons sont qualitativement identiques. Seule la différence de concentration de fer donne lieu à une différence de densité optique. La fig.4 montre le spectre de l'échantillon de 0,43% de fer à 4,2 K dans la plage de nombre d'onde de 20 à 180 cm^{-1}. La résolution de 4 cm^{-1} est suffisante pour nous donner un aperçu du spectre : on observe une première bande d'absorption vers 30 cm^{-1}. Nous n'avons pas étudié cette bande et nous bornons à remarquer que son origine n'a pas encore été déterminée bien que son importance soit corrélée à la concentration de fer dans l'échantillon [cf. Wong, 12, Hjortsberg et al., 14].

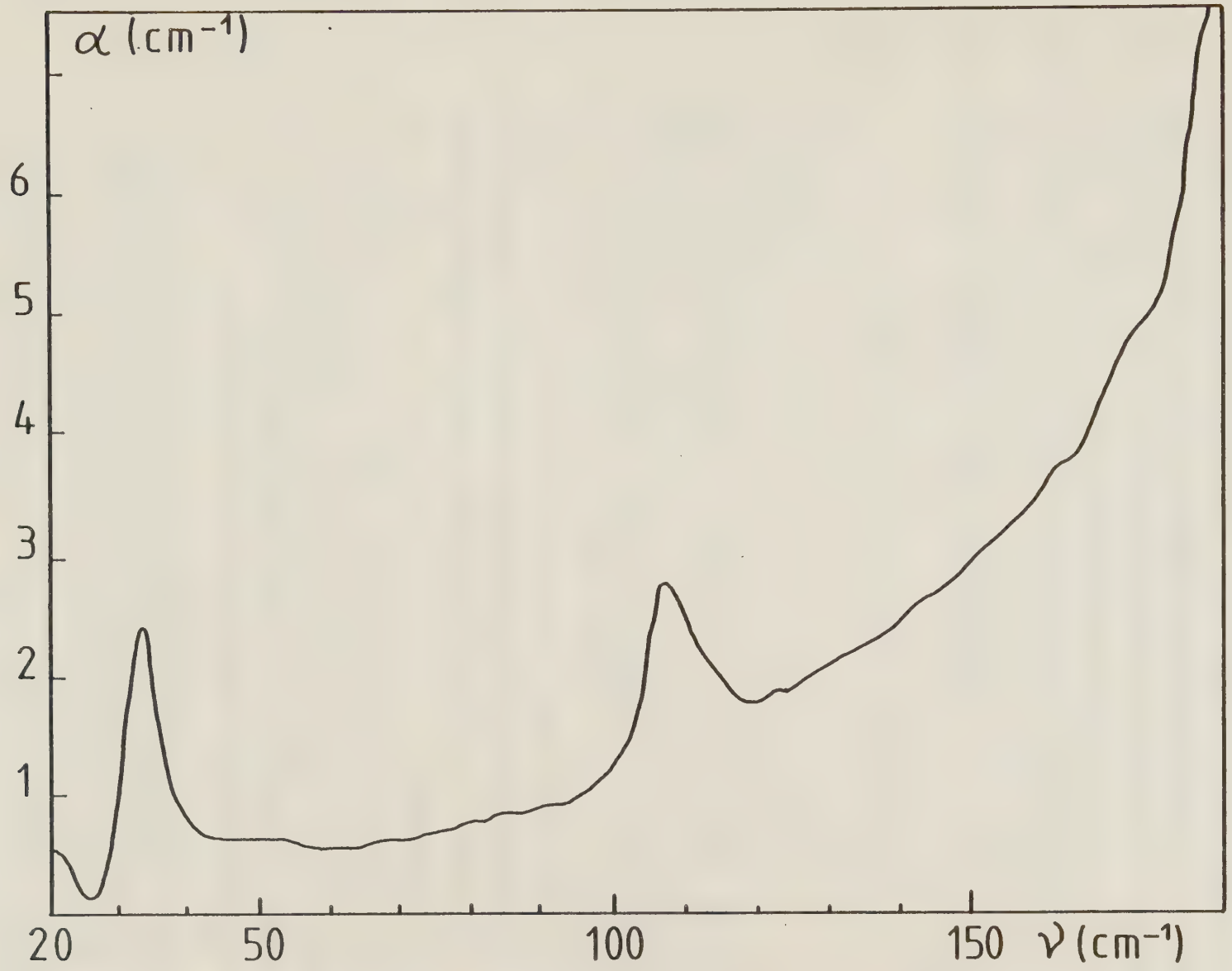


Figure 4: Le spectre de MgO:Fe^{2+} entre 20 cm^{-1} et 180 cm^{-1}. La résolution est d'env. 4 cm^{-1}.

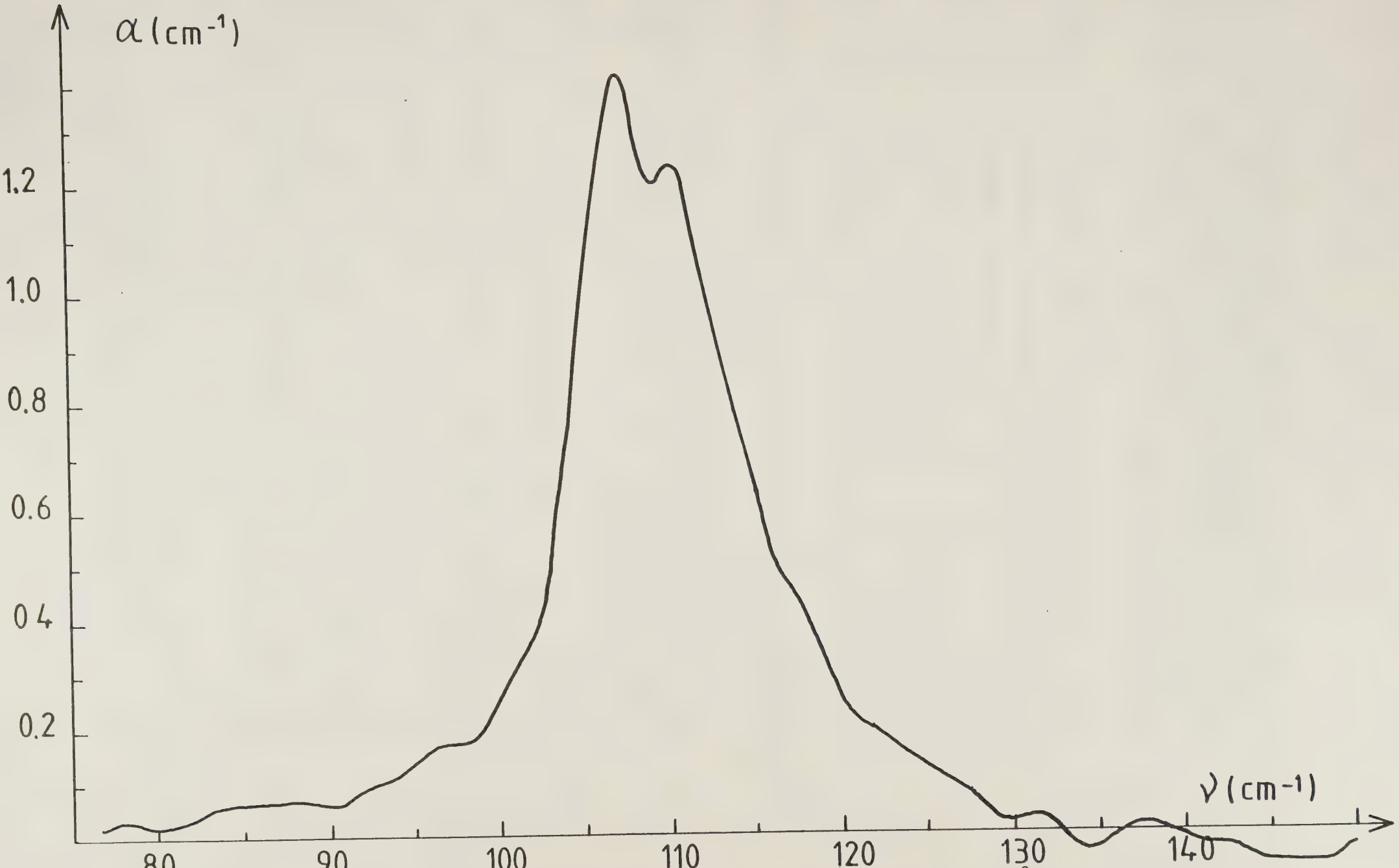


Figure 5: La bande d'absorption correspondant à la transition $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_3$ et $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_4$ dans MgO:Fe^{2+}. La résolution est d'env. 1 cm^{-1}.

Le deuxième pic vers 110 cm^{-1} qui nous intéresse particulièrement est montré sur la fig.5 avec une résolution de l'ordre de 1 cm^{-1}. La contribution des phonons de la matrice MgO a été retranchée. On voit nettement la séparation en deux pics. Une analyse de ce spectre avec deux lorentziennes donne les paramètres suivants :

Pic	Fréquence	Largeur à mi-hauteur	Hauteur	Surface	Séparation
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-2}	cm^{-1}
1	106,75±0,05	4,75±0,05	1,02±0,02	7,6±0,15	4,35±0,15
2	111,1±0,1	6,11 ±0,1	0,96±0,02	9,7±0,2	

Tableau II : Décomposition du spectre de la fig.5 en deux lorentziennes.

La surface de la courbe mesurée est environ 20% plus grande que la somme des surfaces des deux lorentziennes. La différence vient du fait que la fonction d'appareil Ch.1, fig.2, fonction c n'a pas été pris en compte. Le rapport des surfaces :

$$Q_{exp} = S_1/S_2 = 0,78\pm0,03$$

est assez proche de celui estimé par Ham et al. [18] pour les deux transitions $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_3$ et $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_4$:

$$Q_{th.} = f_{5,3} = 0,68$$

Ceci nous mène à attribuer le pic 1 à la transition $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_3$ et le pic 2 à celle de $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_4$, contrairement à la conclusion d'une publication antérieure Meyer et al.,[13]. Cette attribution se trouve d'ailleurs en accord avec les résultats de Hjortsberg et al. [14].

3.2.4. Discussion

Les résultats du paragraphe précédent s'interprètent selon la théorie de Ham et al. [17] comme suit :

Les séparations des niveaux $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_3$ et $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_4$ sans interaction Jahn-Teller, en tenant compte de l'interaction spin-orbite au deuxième ordre entre $^5T_{2g}$ et ^5E_g sont données par la théorie du champ cristallin comme :

$$E_{3,5} = E(\Gamma_3) - E(\Gamma_5) = -2\lambda - (42/5)\ (\lambda^2/\Delta)$$

$$E_{4,5} = E(\ _4) - E(\ _5) = -2\lambda - (12/5)\ (\lambda^2/\Delta) \qquad (5)$$

Prenant pour λ la valeur -100 cm^{-1} et pour $\Delta = 10\ D_q + 3\lambda$ la valeur expérimentale [Jones, 8] de Δ = 10 850 cm^{-1}, on obtie. t :

$$E_{3,5} = 192{,}3\ cm^{-1}$$

et

$$E_{4,5} = 197{,}8\ cm^{-1}$$

Par rapport à ces valeurs, calculées selon la théorie du champ cristallin, les énergies mesurées sont diminuées par l'effet Jahn-Teller :

$\Delta E_{3,5}$ = -85,55 cm^{-1} (106,75 cm^{-1} au lieu de 192,3 cm^{-1})

$\Delta E_{4,5}$ = -86,70 cm^{-1} (111,1 cm^{-1} au lieu de 197,8 cm^{-1})

A noter que, comme on devait s'y attendre, l'influence de l'effet Jahn-Teller est sensiblement identique pour les deux niveaux Γ_3 et Γ_4.

La théorie de Ham relie les réductions des niveaux Γ_5, Γ_3, Γ_4 aux énergies Jahn-Teller $(E_{JT})_E$ et 2/3 $(E_{JT})_T$ correspondant au couplage de ces états avec les vibrations de symétrie $E(\Gamma_3^+)$ et $T(\Gamma_5^+)$ de l'octaèdre d'oxygène autour de Fe^{2+} :

$$\Delta E(\Gamma_5) = -(E_{JT})_E \cdot F_1(\zeta,\omega_E) - \frac{3}{2}(E_{JT})_T \cdot F_1(\zeta,\omega_T)$$

$$\Delta E(\Gamma_3) = -(E_{JT})_E \cdot F_2(\zeta,\omega_E) - \frac{3}{2}(E_{JT})_T \cdot F_3(\zeta,\omega_T) \qquad (6)$$

$$\Delta E(\Gamma_4) = -(E_{JT})_E \cdot F_3(\zeta,\omega_E) - \frac{3}{2}(E_{JT})_T \cdot F_4(\zeta,\omega_T)$$

où les F_i sont des fonctions du paramètre $\zeta = -\lambda - 2\lambda^2/\Delta$ et de l'énergie des phonons $\hbar\omega_T$ ou $\hbar\omega_E$. voir annexe A . Dans MgO le spectre des phonons

a son maximum d'intensité dans une bande entre 300 et 400 cm^{-1} [Peckham, 18]. Il est possible de décrire d'une façon approchée l'interaction vibronique qui comprend en réalité tout le spectre des phonons par l'interaction de deux phonons d'énergie $\hbar\omega_E$ et $\hbar\omega_T$ situés dans cette plage d'énergie.

Considérons maintenant l'influence de l'effet Jahn-Teller sur la valeur du facteur de Landé de l'état fondamental :

$$g = g_s^\circ - 8\lambda/10\,Dq\,.K_S - k\,K_L - (2\lambda/10\,Dq).K_A + (12\lambda/10\,Dq)\,K_B \qquad (7)$$

Dans l'équ.(7) nous avons $g_s^\circ = 2{,}0023$, $\lambda = -100\ cm^{-1}$ et $Dq = 1085\ cm^{-1}$; k est le facteur de réduction dû à la covalence. K_S, K_L, K_A et K_B sont les éléments de matrice des opérateurs S,L et λ. Dans un cristal ne subissant pas d'effet Jahn-Teller dynamique ces éléments de matrice auraient les valeurs suivantes :

$$K_L = -1/2,\ K_S = 3/2,\ K_A = 3 \text{ et } K_B = 6/5 \qquad (8)$$

(cf. équ.(2) de ce chapitre).

En présence de l'effet Jahn-Teller leurs valeurs sont réduites par rapport à celles de (8) et jouent le rôle de facteurs de réduction. Leurs définitions détaillées sont données en annexe B.

Le tableau de l'annexe C donne les résultats du calcul des énergies Jahn-Teller, de K_L, K_S et de g pour différentes énergies des phonons $\hbar\omega_E$ et $\hbar\omega_T$ en utilisant équ.(6), les définitions des annexes A et B et les valeurs mesurées de $\Delta E_{3,5}$ et $\Delta E_{4,5}$. Dans ce calcul on suppose pour l'instant que nous sommes en présence d'un cristal de ionicité parfaite : k = 1. On remarque que K_L, K_S et g ne varient que très peu avec $\hbar\omega_E$ et $\hbar\omega_T$ sauf pour $\hbar\omega_T$ près de 300 cm^{-1}, où le calcul de perturbation de Ham cesse d'être valable. La petite différence entre la valeur expérimentale du facteur g ($g_{exp} = 3{,}428$) et les valeurs théoriques de ce calcul pourrait être attribuée à l'effet de la covalence que nous avons négligé jusqu'ici. C'est pourquoi nous donnons dans la dernière colonne du tableau de l'annexe C la valeur que le facteur k devrait avoir pour mettre en accord les valeurs calculées de g et sa valeur expérimentale. On voit que dans tous les cas de figure le taux de covalence reste en-dessous de 10% et sera de toute probabilité de l'ordre de 5%. Ce résultat,

plus raisonnable que l'hypothèse initiale de Low et Weger [4b] , montre que nos mesures des énergies des transitions $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_3$ et $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_4$ vérifient parfaitement la théorie de l'effet Jahn-Teller dynamique comme elle a été proposée par Ham et al. [17].

3.3. L'ION Fe^{2+} DANS UNE MATRICE DE $CdCl_2$: L'EFFET D'UNE DISTORSION TRIGONALE DU CHAMP CRISTALLIN

3.3.1. Situation du problème

Avant d'aborder l'étude par absorption infrarouge lointain des excitations magnétiques à basse énergie dans le chlorure de fer ferreux, il semble intéressant d'obtenir au préalable des renseignements sur les propriétés liées à la symétrie du champ cristallin. Pour cela nous avons étudié le comportement de l'ion de Fe^{2+} isolé dans une matrice diamagnétique, isomorphe à $FeCl_2$. Ceci nous permettrait de distinguer entre l'anisotropie d'origine cristalline et celle imputable à l'échange entre ions de fer.

Dans les composés RCl_2 (R = Fe, Cd, Mg...), les atomes de chlore se trouvent à peu près en arrangement hexagonal compact. Les ions de métal sont alors entourés de 6 ions de chlore formant un octaèdre déformé.

Composé	a_h	c_h	u	d/a	$\frac{\Delta d/a}{d/a}$
	Å	Å			
cubique parfait	-	-	-	0,8165	0
$FeCl_2$	3,759	17,536	0,2543	0,775	5,1%
$MgCl_2$	3,596	17,589	0,254	0,773	5,3%
$CdCl_2$	3,854	17,457	0,25	0,754	7,6%

Tableau III : Paramètres cristallins de $FeCl_2$ et de deux composés isomorphes comparés à un cristal cubique face-centré parfait.

Si l'on compare le rapport de la distance entre plans triangulaires, d, sur le paramètre hexagonal, a, de ces plans (Tableau III) pour un réseau hexagonal compact à celui mesuré dans $FeCl_2$, $CdCl_2$ et $MgCl_2$, on constate un "écrasement" selon l'axe ternaire dans ces derniers composés allant de 5 à 7,5%. Si cette déformation est très comparable pour $FeCl_2$ et $MgCl_2$, elle est un peu plus élevée dans $CdCl_2$. Cette déformation indique l'existence d'une distorsion trigonale du champ cristallin mais on ne peut en calculer l'importance par un modèle d'ions ponctuels. Ceci est dû à des effets secondaires comme la covalence plus élevée de ces systèmes et la polarisabilité des ions Cl^- entourant l'ion Fe^{2+}, [Kanamori, 19].

L'influence de la distorsion trigonale du champ cristallin sur les niveaux à l'intérieur de Γ_5 de Fe^2 a d'abord été étudiée par cet auteur en utilisant un hamiltonien de la forme

$$\mathcal{H} = V_T + V_{LS} + \mathcal{H}' \qquad (9)$$

où V_T désigne la partie trigonale du champ cristallin, V_{LS} l'interaction spin-orbite et $\mathcal{H}'$ un Hamiltonien perturbateur pouvant être soit l'Hamiltonien d'échange, soit celui d'interaction Zeeman. L'hypothèse dont partait Kanamori était que la composante trigonale, V_t, était très supérieure à l'interaction spin-orbite. Kanamori adoptait donc la hiérarchie de traitement en perturbation : champ cubique → champ trigonal → spin-orbite. A l'intérieur de Γ_5 on utilise l'opérateur de moment orbital fictif $\vec{\ell}$ ($|\vec{\ell}| = 1$) et la partie de l'Hamiltonien concernant l'interaction spin-orbite et le champ trigonal est décrite en négligeant pour l'instant l'échange entre ions magnétiques et l'interaction Jahn-Teller comme :

$$\mathcal{H} = \lambda' \vec{\ell} \vec{S} - \delta \left(\ell_z^2 - \frac{2}{3}\right) \qquad (10)$$

où $\ell = -L$, $\lambda' = -\lambda$ = paramètre de spin-orbite et $\delta = 10\ D$ = paramètre de distorsion trigonale.

Le triplet fondamental Γ_5 se sépare sous l'influence d'une distorsion trigonale forte en un doublet fondamental et un singulet situé plus haut à une énergie $\Delta E_5 >> \lambda'$ LS. Les résultats expérimentaux à la disposition de Kanamori impliquaient :

$$\Delta E_5 \approx 1.000\ cm^{-1}$$

Sous l'influence du couplage spin-orbite le doublet orbital se décompose en cinq doublets de spin équidistants de $\lambda' \backsim 100\ cm^{-1}$ correspondants à $\sigma_z = \pm 1$ et $S_z = \pm m$ ($m = 0, \ldots, +2$). Cette hypothèse de distorsion trigonale ne concordait cependant pas avec certains résultats expérimentaux :

- l'existence d'un mode résonnant antiferromagnétique (mode AF) dans $FeCl_2$ à très basse énergie ($\sim 16\ cm^{-1}$).
- l'étude du $FeCl_2$ par diffusion de neutrons faite par Hautecler et al. [20] qui situe le premier niveau excité aux alentours de $165\ cm^{-1}$.
- les résultats d'une étude par effet Mössbauer [Ono et al., 3] du $FeCl_2$ et du $MgCl_2:Fe^{2+}$ indiquant d'une façon indirecte une importance sensiblement égale de l'interaction spin-orbite et de la distorsion trigonale.
- les mesures de susceptibilité magnétique à haute température du $FeCl_2$ par Carrara [2] conduisant à une conclusion similaire.
- une étude du RPE de $CdCl_2:Fe^{2+}$ par Trapp et al. [21] fournissant également un rapport $\delta/\lambda' \backsim 1$.

Ces évidences expérimentales, bien qu'obtenues de façons très indirectes, indiquent une valeur relativement faible de la distorsion trigonale. Il est donc nécessaire de traiter simultanément celle-ci et l'interaction spin-orbite par un calcul de perturbation. Ce calcul a été fait par Griffith en général et par Carrara [2] spécifiquement dans le cas de $FeCl_2$. La fig.6 donne la structure de niveaux résultant d'un tel calcul. Le groupement déjà donné par le seul couplage spin-orbite en multiplets selon $j = 1,2,3$ ($j = \ell + S$) est conservé, le triplet correspondant à $j = 1$ comme fondamental. La distorsion trigonale a pour effet de lever la dégénérescence de ce triplet créant un doublet fondamental et un singulet distant de D [Trapp et al., 21].

Le premier état excité, un quintuplet, correspondant à $j = 2$ se trouve alors à $2\lambda'$ au-dessus du triplet fondamental. Une telle structure de niveaux concorde bien avec l'ensemble des résultats expérimentaux présentés plus haut.

Puisque nous nous proposons d'étudier dans les chapitres suivants de ce mémoire des effets faisant intervenir l'énergie d'échange entre ions de fer adjacents, très comparable à la valeur de D, il convient de

- discuter l'importance de l'influence de l'effet Jahn-Teller sur le triplet fondamental ;

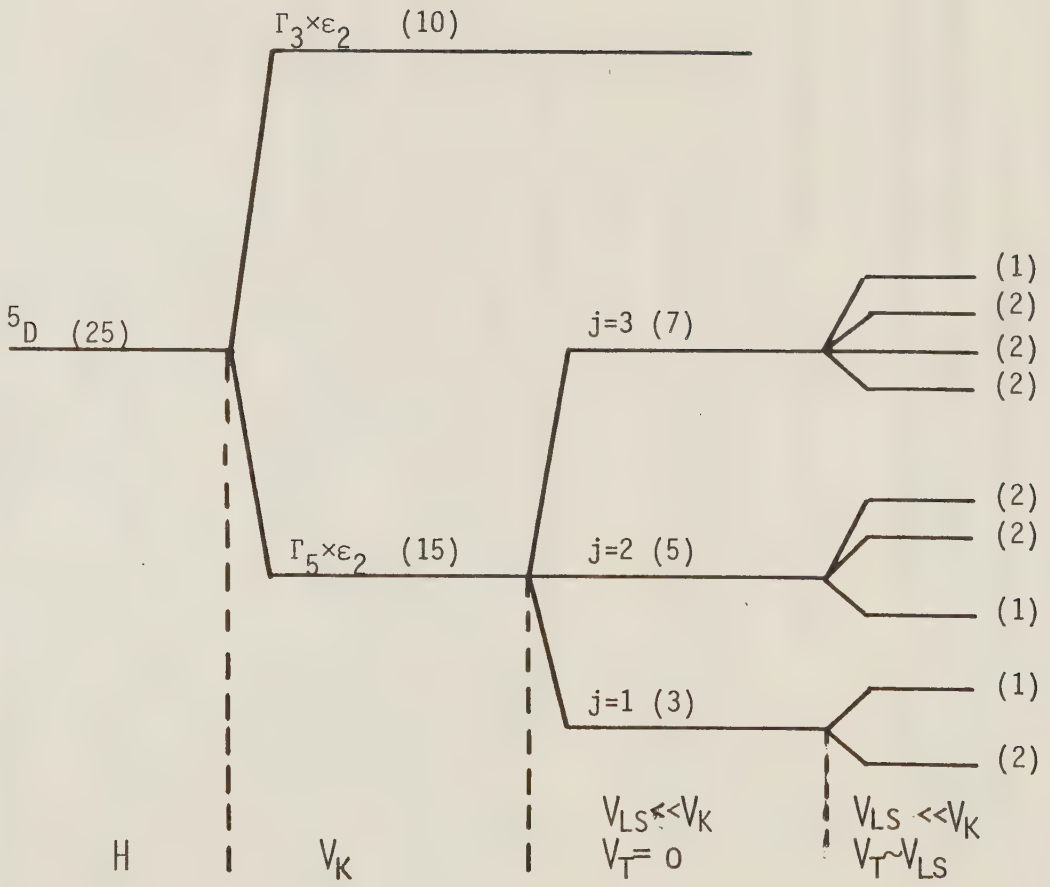


Figure 6:Les quinze niveaux les plus bas de l'ion Fe^{2+} sous l'action jointe du champ cristallin V_K+V_T et de l'interaction spin-orbite.

- déterminer D aussi précisément que possible.

L'effet Jahn-Teller, déjà faible dans le cas de $MgO:Fe^{2+}$ n'a que peu d'importance dans les composés isomorphes à $FeCl_2$. Ceci est suggéré par la diminution beaucoup moindre de l'énergie du premier niveau excité mesurée par Hautecler et al. [20]:

$$E(\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_3, \Gamma_4) = 165 \text{ cm}^{-1} \approx 2\lambda'$$

L'effet Jahn-Teller est d'ailleurs très comparable dans tous les composés de ce type comme le montrent les études de Freeman et Jones [22] et de Johnstone et al. [23]. La seule influence de l'interaction vibronique sur le triplet fondamental, cette situation restant inchangée en présence d'une distorsion trigonale [Sturge, 24], ne se fait sentir qu'à travers l'abaissement du premier niveau excité. Nous sommes donc en droit de négliger toute influence de l'effet Jahn-Teller sur le triplet fondamental dans le reste de notre étude.

La valeur de D dans les composés $FeCl_2$, $MgCl_2:Fe^{2+}$ et $CdCl_2:Fe^{2+}$ a été estimée par différents auteurs par des méthodes peu sensibles ou indirectes comme le montre le tableau IV.

Auteurs	Composé	D cm^{-1}	Méthode
Bertrand et al. [29]	$FeCl_2$	9,73	susceptibilité
Alben [30]	$FeCl_2$	9,4	calcul théor.
Vettier et Yelon [31]	$FeCl_2$	7,1	neutrons
Hayes et al. [25]	$MgCl_2:Fe^{2+}$	6,8	I R L
Trapp et al. [21]	$CdCl_2:Fe^{2+}$	$3,9 \pm 0,4$	R P E
Wild et Day [33]	$CdCl_2:Fe^{2+}$	3,5	optique, spectre de paires
Carrara [2]	$FeCl_2$	7,3	susceptibilité
Petitgrand et Meyer [26]	$FeCl_2$	6,6	I R L

Tableau IV : les valeurs du paramètre D selon différents auteurs.

Il semble que la seule méthode valable soit l'observation directe de la transition entre les niveaux les plus bas par absorption dans l'infrarouge lointain. Cette méthode a été appliquée à l'étude du système $MgCl_2:Fe^{2+}$ [Hayes et al., 25] et $FeCl_2$ [Petigrand et Meyer, 26]. Nos travaux sur le système $CdCl_2:FeCl_2$ nous ont amenés à faire une détermination analogue de D dans le cas de $CdCl_2:Fe^{2+}$.

3.3.2. Résultats expérimentaux

Nous avons étudié deux échantillons du type $Cd_xFe_{1-x}Cl_2$ ($x = 0,98$ et $0,7$) dans le domaine de nombre d'onde de 4 à 20 cm^{-1}. Ces échantillons proviennent de la même fabrication que tous les échantillons du type $CdCl_2$ (S. Legrand, CEA, Orme des Merisiers). Nous allons, dans un chapitre ultérieur, étudier d'une manière aussi approfondie que le permettaient les instruments à notre portée, leurs propriétés de pureté et d'homogénéité et nous nous bornons ici à remarquer que les échantillons étaient satisfaisants sur ce plan.

Le spectre de la fig.7.a. est celui d'un échantillon de composition $x = 0,98$ à $T = 1,4$ K. Le spectre fig.7.b. correspond à $x = 0,7$ et $T = 4,2$ K. Les deux spectres montrent des interférences de lame mince dues à la faible densité optique en dehors des bandes d'absorption et à l'impossibilité d'obtenir des échantillons suffisamment épais pour être taillés en biseau. On peut compenser ces interférences selon la méthode mentionnée au chapitre précédent. Le spectre de l'échantillon faiblement dopé comporte une absorption centrée sur $\nu = 5$ cm^{-1} tandis que celui de l'échantillon à plus forte teneur en fer montre une bande d'absorption supplémentaire, B, vers 12 cm^{-1}. Les fortes incertitudes de la détermination de l'absorption de base ne nous permettent pas de comparer les coefficients d'absorption entre les spectres des figures 7.a. et 7.b. Par contre, on peut très bien comparer les intensités des pics A et B du spectre de la figure 7.b., les deux pics étant assez rapprochés.

Le rapport expérimental des coefficients d'absorption intégrée est

$$Q_{A/B} = \frac{\int \alpha_A(\nu)\, d\nu}{\int \alpha_B(\nu)\, d\nu} = 1,5 \qquad (11)$$

3.3.3. Interprétation

L'origine de la différence entre spectre 7a et 7b ne peut être cherché que dans la différence de concentration d'ions Fe^{2+} et la différence de température de mesure. Nous pouvons exclure l'influence de cette dernière car, premièrement, la variation d'intensité du pic B ne correspond pas à un effet de population thermique et, deuxièmement, ni la bande à 5 cm^{-1} ni celle à 12 cm^{-1} ne peuvent être peuplées d'une façon notable à 4,2 K. La différence de concentration d'ions Fe^{2+}, p = (1-x), par contre, doit avoir une influence sur l'aspect des spectres par le fait que la concentration relative d'ions isolés, de paires d'ions, de triades et autres motifs à n ions dépend d'elle.

Pour définir les taux de ces motifs pour différentes valeurs de p, nous n'allons considérer que les proches voisins. Nous sommes donc amenés à considérer un réseau plan à arrangement hexagonal, fig.8, où les ions Fe^{2+}, concentration p, et Cd^{2+}, concentration (1-p), occupent N sites. Le nombres d'ions Fe^{2+} isolés S est alors donné par N fois la probabilité de trouver un ion Fe^{2+} multiplié par la probabilité de trouver six ions Cd^{2+} dn proches voisins :

$$S = N.p.(1-p)^6 \qquad (12)$$

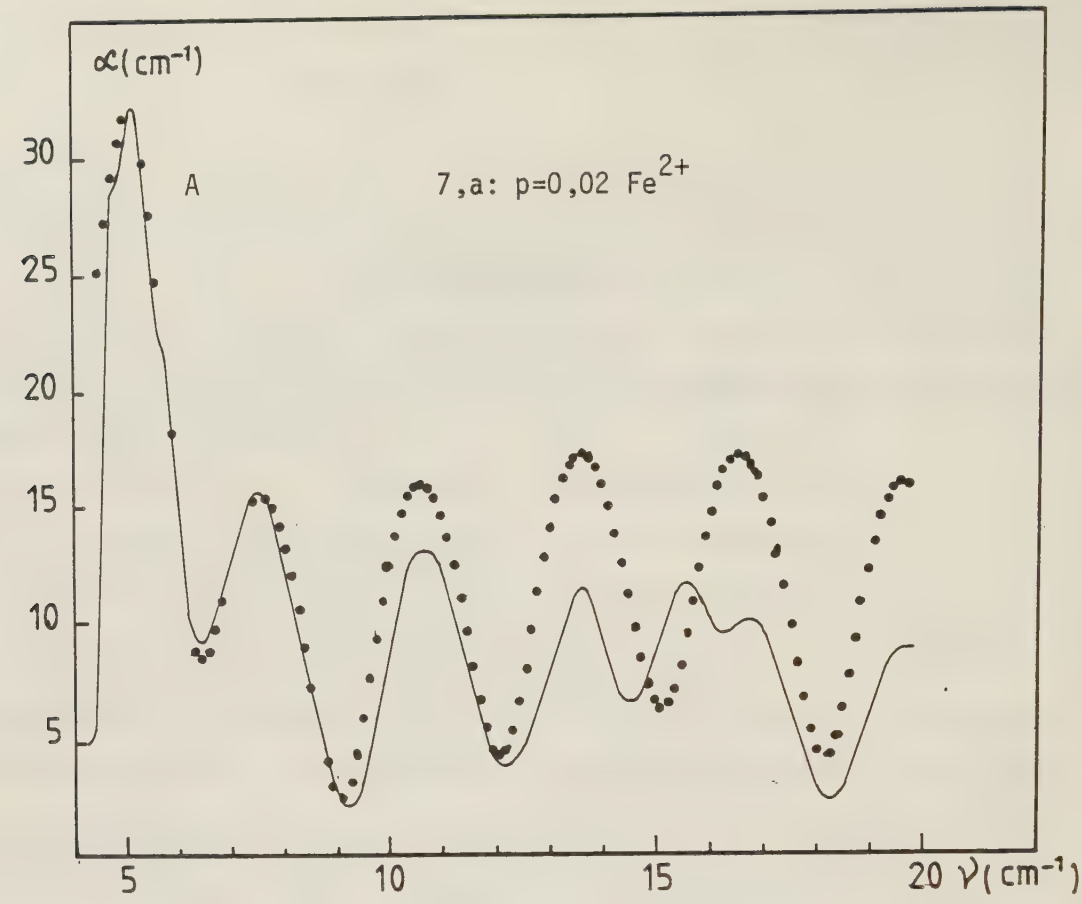
Le nombre de paires P est d'une façon analogue N/2 fois la probabilité de trouver deux ions Fe^{2+} voisins qui n'ont d'autres voisins que des Cd^{2+} :

$$P = N/2.p.6.p.(1-p)^5.(1-p)^3 = 3.N.p^2.(1-p)^8 \qquad (13)$$

Avant de dénombrer les triades, il faut d'abord distinguer entre trois types, différents du point de vue topologique :

- triades formés par trois voisins mutuellement proches,
- triades alignées,
- triades comparables du point de vue échange au cas précédent, chaque ion n'ayant qu'un voisin proche, les ions étant arrangés en triangle allongé.

Leurs nombres sont :



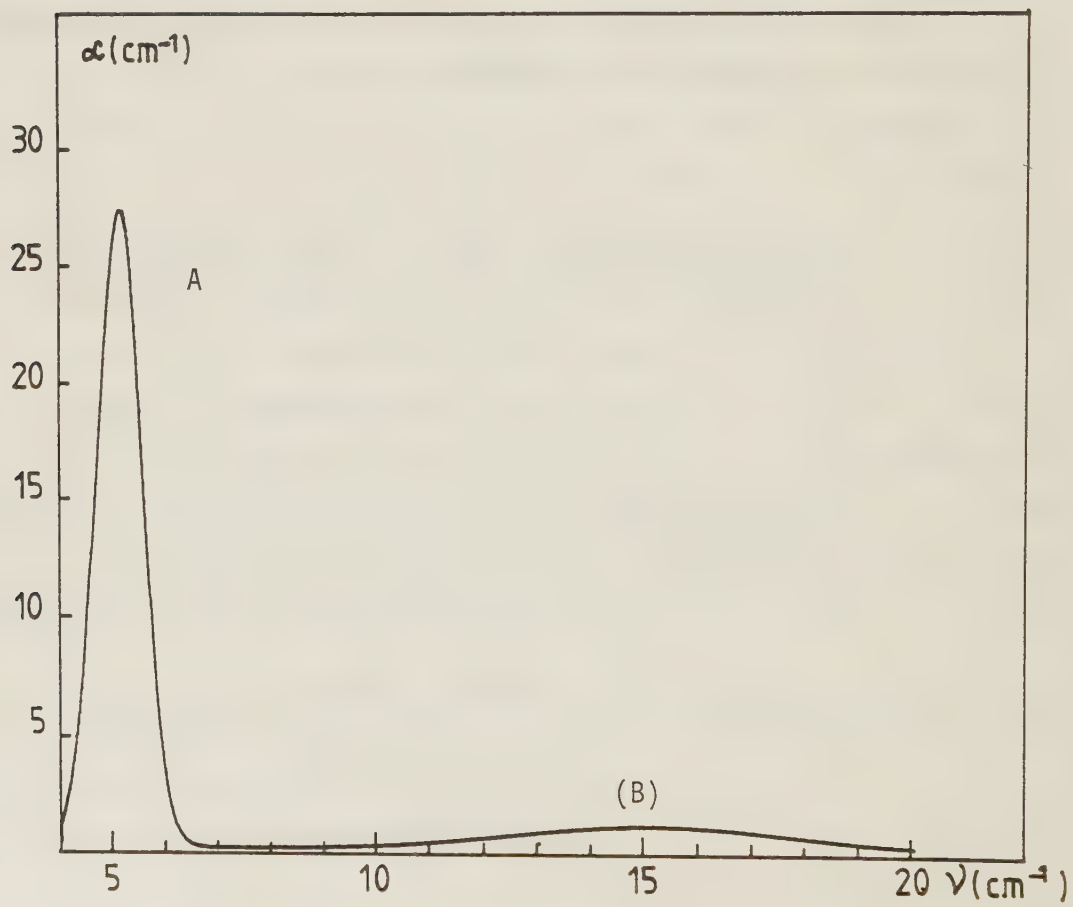
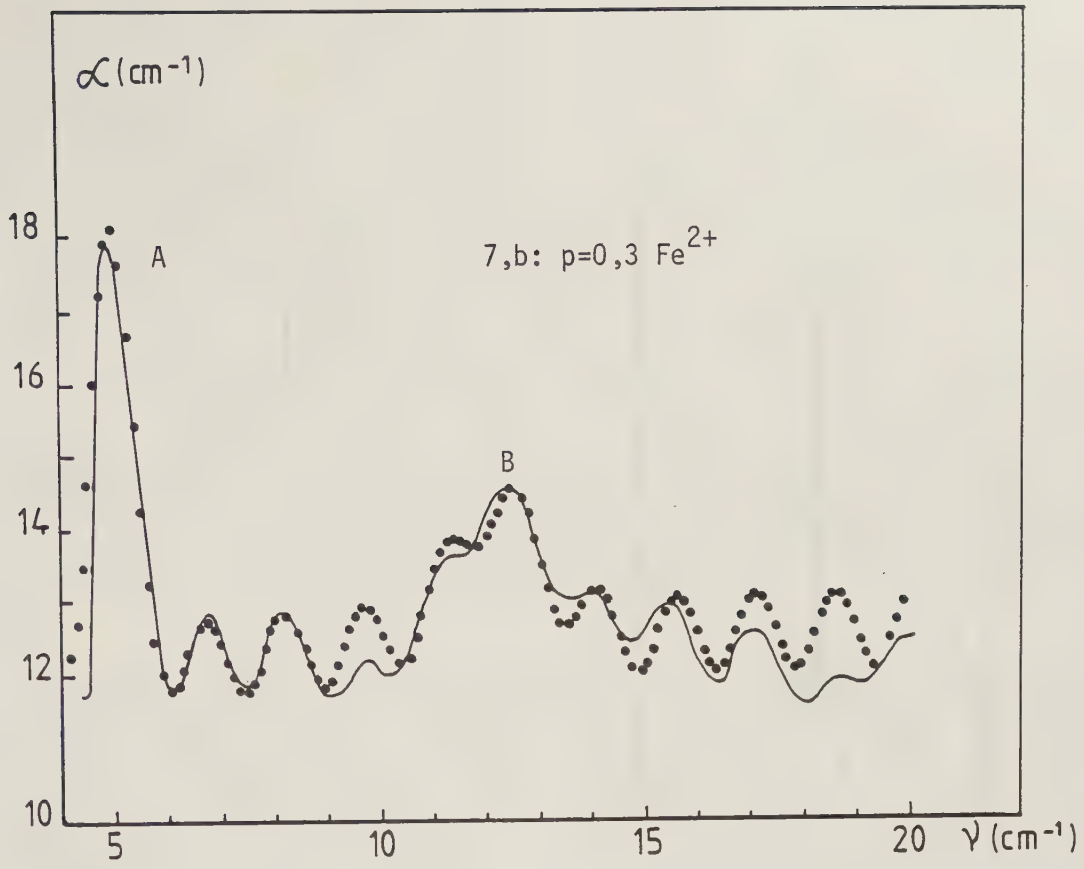
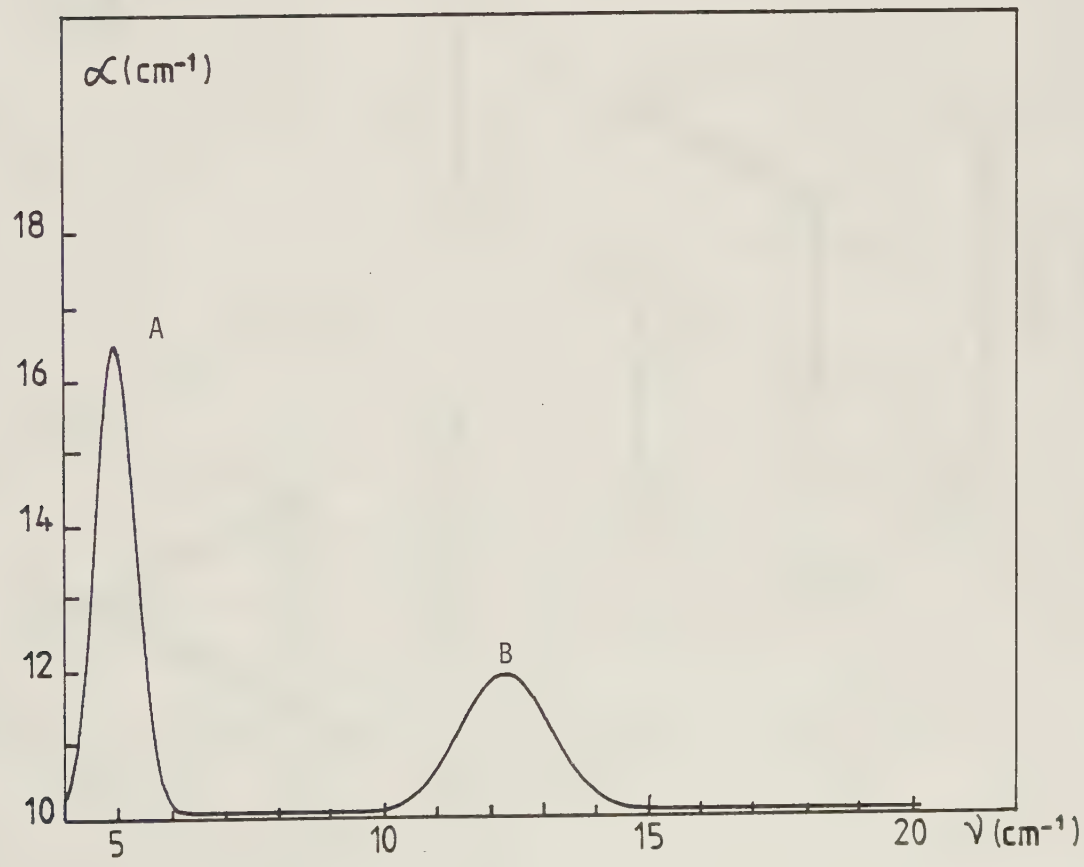
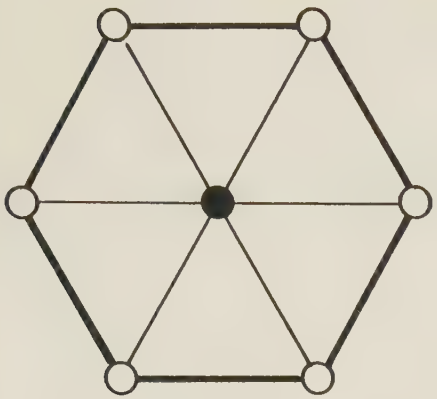


Figure 7,a,b: Spectres de $CdCl_2:Fe^{2+}$ à deux concentrations différentes de Fe^{2+}. les spectres synthétiques en bas. Les spectres synthétiques donnent

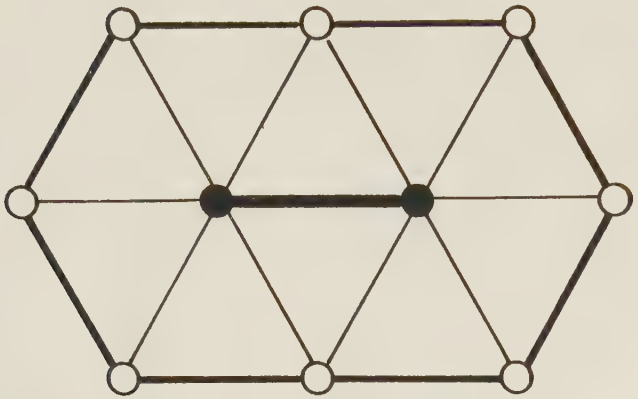




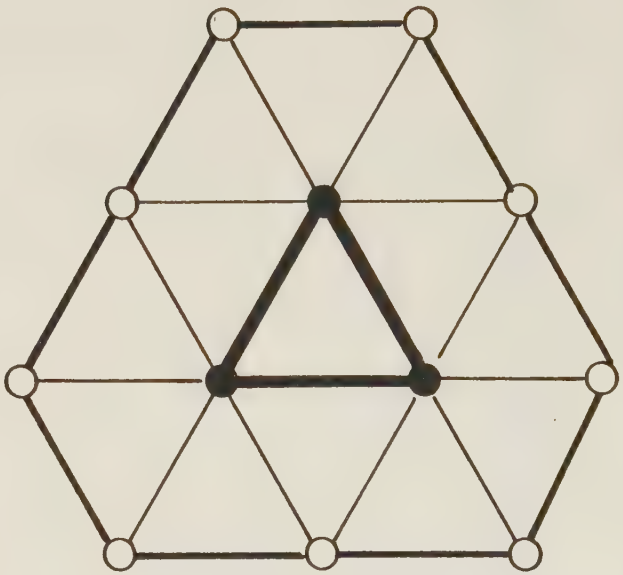
En haut les spectres mesurés: (———) et les spectres calculés (·····) d'après l'aspect des spectres mesurés, débarrassés des effets d'interférences.



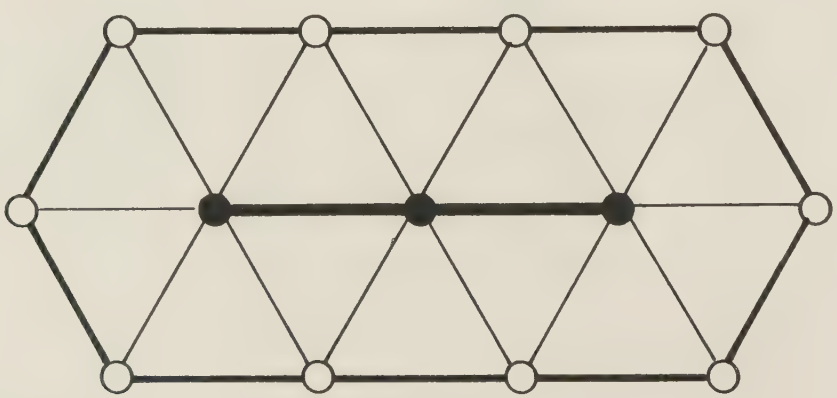
Ion isolé S



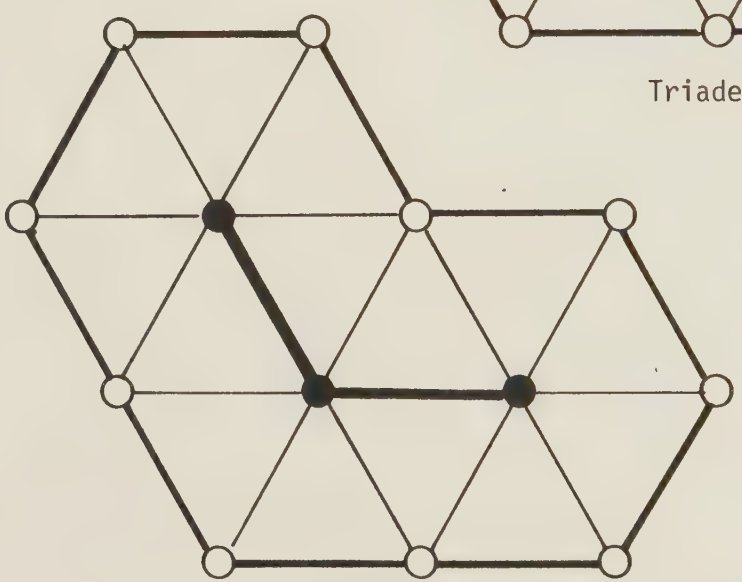
Paire P



Triade T_1



Triade T_2



Triade T_3

Figure 8: Ion isolé, paire d'ions et les trois types de triades d'ions de Fe^{2+} dans un plan de Cd^{2+}

$$T_1 = 2.N.p^3.(1-p)^9$$

$$T_2 = N.p^3.(1-p)^{10} \qquad (14)$$

$$T_3 = 2.N.p^3.(1-p)^{10}$$

Nous ne nous servirons dans notre interprétation que des ions isolés, des paires et des triades, aussi nous ne porterons pas cette statistique au-delà de ces dernières.

Nous connaissons maintenant le poids statistique des motifs à 1, 2 et 3 ions Fe^{2+} présents dans la matrice de $CdC\ell_2$. Quels sont alors les niveaux d'énergie les plus basses associées à ces motifs ?

Comme nous l'avons vu en 3.3.1., le niveau fondamental de l'ion isolé est un doublet suivi par un singulet à la distance D, le paramètre que nous essayons de mesurer.

Les niveaux des paires peuvent être trouvés à partir de l'hamiltonien généralement utilisé pour $FeC\ell_2$ [Birgeneau et al., 28], [Petitgrand et Meyer, 26]:

$$\mathcal{H} = - \sum_i D\,(S_i^z)^2 - 2 \sum_{i>j} \frac{(g_z')^2 - (g_x')^2}{(g_x')^2}\, J_{ij} \cdot S_i^z S_j^z - 2 \sum_{i>j} J_{ij}\, \vec{S}_i \vec{S}_j \qquad (17)$$

Pour les besoins de notre calcul nous le spécialisons au cas de deux ions :

$$\mathcal{H}(2) = - D\,[(S_1^z)^2 + (S_2^z)^2] - 2\,J_{12} \cdot \frac{(g_z')^2 - (g_x')^2}{(g_x')^2}\, S_1^z S_2^z - 2\,J_{12}\, \vec{S}_1 \vec{S}_2 \qquad (18)$$

Ici D est le paramètre d'anisotropie cristalline, S_i le spin effectif (S=1), J_{12} la constante d'échange isotrope et $\frac{(g_z')^2 - (g_x')^2}{(g_x')^2}$ décrit l'anisotropie d'échange entre spins effectifs. Cet hamiltonien peut encore s'écrire :

$$\mathcal{H}^{(2)} = - D\,((S_1^z)^2 + (S_2^z)^2) - 2\,J_{12}/\eta \cdot S_1^z S_2^z - J_{12}\,(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) \qquad (19)$$

si on utilise les équivalences $(g_z')^2/(g_x')^2 = \eta$ et $S^+ = S^x + iS^y$, $S^- = S^x - iS^y$.

Nous obtenons les niveaux d'énergie d'une paire d'ions comme les valeurs propres correspondant à des fonctions d'onde qui sont des combinaisons des fonctions d'onde à un ion de la forme :

$$\psi^{(2)} = \sum_{i>j} a_i \, |S, mS_i > \cdot | \, S, mS_j> \qquad (20)$$

Les niveaux de paires ainsi obtenus s'expriment avec les constantes de l'hamiltonien (19) :

$$E_1 = 0 \qquad E_5 = -2(D+J)$$

$$E_2 = D \qquad E_6 = -2(D-J) \qquad (21)$$

$$E_3 = -2(D+J/\eta) \qquad E_{7,8} = (J/\eta - D) \pm [8J-(D-J/\eta)^2]^{0,5}$$

$$E_4 = -2(D-J/\eta)$$

Nous n'avons pas calculé les niveaux d'énergie correspondant aux triades, mais allons utiliser les résultats de Wiltshire et Hayes [27]. Selon les auteurs, qui employaient les paramètres de l'hamiltonien proposés par eux pour le système $MgC\ell_2:Fe^{2+}$ ($D=6,8$ cm^{-1}, $\eta = 0,76$, $J_{ij}=4,72$ cm^{-1}), les niveaux très nombreux de ces triades sont situés dans une bande d'énergies comprise entre 8 cm^{-1} et 40 cm^{-1} ayant son barycentre à 20 cm^{-1} environ. Mis à part le fait que la valeur employée pour le paramètre D est légèrement différente de celle que nous proposerons par la suite pour le système $CdC\ell_2:Fe^{2+}$ ($D=5$ cm^{-1}), nous pensons malgré cela que leurs résultats sont applicables à notre problème.

Dans le but d'interpréter les spectres observés, 7a et 7b, nous allons faire les hypothèses suivantes :

- le pic A, situé à $E=5$ cm^{-1}, est dû à la transition entre le niveau fondamental et le singulet situé immédiatement au-dessus. La valeur du paramètre d'anisotropie cristalline serait alors : $D=5$ cm^{-1}.
- la bande large B du spectre 7b, qui se trouve à 12 cm^{-1} environ, est due à une transition entre niveaux de

paires; elle est éventuellement renforcée par la contribution provenant des transitions entre niveaux de triades. Cette dernière hypothèse expliquerait la largeur considérable de cette bande.

Une première vérification de nos hypothèses peut être effectuée en s'assurant que, parmi les niveaux d'énergie des paires, calculés à partir de la valeur hypothétique de D=5 cm^{-1}, η=0,78 et J=5,5 [Vettier et Yelon, 32 et Birgenau et al., 28], il en existe bien un qui correspond à la bande B. Après avoir introduit ces paramètres dans les expressions (21) et un décalage des niveaux faisant correspondre le niveau le plus bas à 0 cm^{-1}, on obtient les niveaux suivants :

$E_3 = 0\ cm^{-1}$ $\qquad$ $E_1 = 24{,}6\ cm^{-1}$

$E_5 = 3{,}6\ cm^{-1}$ $\qquad$ $E_6 = 25{,}5\ cm^{-1}$

$E_8 = 11{,}2\ cm^{-1}$ $\qquad$ $E_4 = 29{,}2\ cm^{-1}$

$E_2 = 19{,}6\ cm^{-1}$ $\qquad$ $E_7 = 42{,}5\ cm^{-1}$

Dû aux limitations de notre appareillage aux très basses énergies, nous n'avons pas pu observer la transition $E_3 \rightarrow E_5$. Nous n'avons pas, non plus, pu observer les transitions entre E_3 et E_2, E_1, E_6, E_4, E_7. Les intensités de ces transitions sont éventuellement trop faibles pour être observées, vu la faible épaisseur des échantillons dont nous disposons.

Nous pensons que la bande B est due à la superposition de la transition $E_3 \rightarrow E_8$ et d'une contribution des transitions entre niveaux à trois ions.

Une deuxième vérification se base sur la comparaison des intensités relatives entre pics A et B du spectre 7b : selon la théorie de l'absorption du rayonnement électromagnétique par transitions dipolaires électriques ou magnétiques entre deux niveaux, le coefficient d'absorption intégré est proportionnel au produit de la force d'oscillateur f et la concentration c des centres absorbeurs :

$$\int \alpha(\nu)\, d\nu \sim f \cdot c \qquad (15)$$

où f est lui-même proportionnel à la fréquence ν.

Applicant (25) aux pics A et B, nous pouvons écrire le rapport théorique des intensités

$$Q'_{A/B} = c_S \cdot \nu_S / c_p \cdot \nu_P \qquad (16)$$

où c_S et c_p sont les concentrations d'ions isolés et des paires d'ions Fe^{2+}, ν_S et ν_P les fréquences des barycentres de ces deux pics.

L'échantillon correspondant au spectre 7a contient des ions Fe^{2+} d'une concentration p=0,02. Equ.(12) et (13) nous permettent de calculer $Q'_{A/B}$ dans ce cas :

$$Q'_{A/B}(p=0,02) = 15$$

Le pic B, que nous n'observons d'ailleurs pas dans le spectre 7a, est donc très faible.

Le pic B correspond à un échantillon ayant une concentration d'ions Fe^{2+} p=0,3 ; le rapport théorique des intensités entre pic A et pic B est alors :

$$Q'_{A/B}(p=0,3) = 1,9$$

Cette valeur, proche de celle que nous avons mesurée, $Q_{A/B}$=1,5, a été obtenue sans prendre en compte la contribution des triades. Cette contribution, négligeable à p=0,02 (équ.(14)), porte le rapport Q' à env. 1,6 , en meilleur accord avec l'expérience.

Nous avons étudié dans la deuxième partie de ce chapitre le spectre d'absorption d'ions isolés, de paires et de triades d'ions Fe^{2+} placés dans la matrice $CdCl_2$. Ces mesures nous ont permis de déterminer la valeur du paramètre d'anisotropie cristalline de l'ion Fe^{2+} dans une matrice de symétrie cubique présentant une faible distorsion trigonale :

$$D = 5,0 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$$

Notre valeur de D est plus élevée que celle déterminée précédemment par Trapp et al. [21], obtenue par ajustage à partir de données de RPE de Fe^{2+} dans $CdCl_2$: $D = 3,9 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$.

Le désaccord semble avoir son origine dans la méthode, assez indirecte, utilisée par les auteurs et dans la largeur inhabituelle des raies de RPE (300-3000 G) rencontrée dans ce composé.

La valeur de D que nous avons déduite de nos mesures est plus faible que celle annoncée dans la littérature pour l'ion Fe^{2+} dans des matrices isomorphes à $CdCl_2$ (cf. tableau IV). Par contre, elle est très voisine de la valeur de D trouvée en extrapolant vers $x \approx 1$ les résultats de résonance sous champ magnétique de Bertrand et al. [32] dans le système $Fe_{1-x}Mn_xCl_2$: $D \approx 4{,}7\ cm^{-1}$. Nous pensons que les différentes valeurs du paramètre D selon la matrice utilisée correspondent à des différences réelles des taux de distorsion trigonale.

ANNEXE A

$$F_1(\zeta,\omega)=\frac{1}{100}+\frac{21}{25}\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega+5\zeta}+\frac{3}{20}\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega+2\zeta},$$

$$F_2(\zeta,\omega)=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega+3\zeta},$$

$$F_3(\zeta,\omega)=\frac{1}{4}+\frac{3}{5}\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega+3\zeta}+\frac{3}{20}\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega-2\zeta},$$

$$F_4(\zeta,\omega)=\frac{5}{12}+\frac{8}{15}\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega+3\zeta}+\frac{1}{20}\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega-2\zeta}.$$

Définition des fonctions F_i selon HAM et al.[17]

ANNEXE B

$$G_1(\zeta,\omega) = +3/400 + (49/50)u_{55} + (7/80)u_{22} - (13/40)u_{25} - (9/40)v_{25},$$

$$G_2(\zeta,\omega) = -9/400 - (7/50)u_{55} - (13/80)u_{22} + (13/40)u_{25} + (9/40)v_{25},$$

$$G_3(\zeta,\omega) = +(33/250)u_{55} + (3/50)u_{22} - (24/125)u_{25} + (54/125)v_{25},$$

$$G_4(\zeta,\omega) = -3/2000 + (27/250)u_{55} + (9/400)u_{22} - (279/1000)u_{25} - (27/1000)v_{25},$$

$$G_5(\zeta,\omega) = -1/2000 + (31/250)u_{55} + (19/400)u_{22} - (221/1000)u_{25} + (279/1000)v_{25},$$

$$G_6(\zeta,\omega) = -9/200 - (7/25)u_{55} - (19/40)u_{22} - (1/10)u_{25} + (9/10)v_{25},$$

$$G_7(\zeta,\omega) = -9/500 - (8/125)u_{55} - (13/100)u_{22} + (53/250)u_{25} + (99/250)v_{25},$$

$$G_8(\zeta,\omega) = -9/500 - (18/125)u_{55} - (9/50)u_{22} + (21/500)u_{25} + (93/500)v_{25},$$

$$u_{22} = (\hbar\omega)^2/(\hbar\omega + 2\zeta)^2,$$

$$u_{55} = (\hbar\omega)^2/(\hbar\omega + 5\zeta)^2,$$

$$u_{25} = (\hbar\omega)^2/(\hbar\omega + 2\zeta)(\hbar\omega + 5\zeta),$$

$$v_{25} = \zeta\hbar\omega/(\hbar\omega + 2\zeta)(\hbar\omega + 5\zeta).$$

$$K_L = -\tfrac{1}{2} + x_E G_1(\zeta,\omega_E) + x_T G_1(\zeta,\omega_T),$$

$$K_S = +\tfrac{3}{2} + x_E G_2(\zeta,\omega_E) + x_T G_2(\zeta,\omega_T),$$

$$K_E = +\tfrac{1}{10} + x_E G_3(\zeta,\omega_E) + x_T G_4(\zeta,\omega_T),$$

$$K_T = +\tfrac{1}{10} + x_E G_4(\zeta,\omega_E) + x_T G_5(\zeta,\omega_T),$$

$$K_A = +3 + x_E G_6(\zeta,\omega_E) + x_T G_6(\zeta,\omega_T),$$

$$K_B = +(6/5) + x_E G_7(\zeta,\omega_E) + x_T G_8(\zeta,\omega_T),$$

$$x_E = (E_{JT})_E/\hbar\omega_E,$$

$$x_T = \tfrac{3}{2}(E_{JT})_T/\hbar\omega_T,$$

Tableau des définitions des facteurs de de réduction K_L, K_S, K_E, K_T, K_A et K_B.

ANNEXE C

FACTEURS DE REDUCTION J.-T. POUR MGO:FE2+
REDUCTION EXPERIMENTALE DES NIVEAUX:
DELTA 5,3=-85.55
DELTA 5,4=-86.7
ZETA=98.16 LAMBDA=-100 10Dq=10850

(E)	(T)	EJT(E)	3/2EJT(T)	KL	KS	B	k
300	300	75.76	106.2	-.44592	1.49355	3.46985	.913
300	310	72.81	113.5	-.44420	1.49358	3.43006	.916
300	320	70.08	120.5	-.44249	1.49362	3.43008	.919
300	330	67.53	127.2	-.44079	1.49367	3.43010	.923
300	340	65.16	133.6	-.43911	1.49372	3.43011	.925
300	350	62.94	139.8	-.43744	1.49379	3.43013	.928
300	360	60.86	145.8	-.43579	1.49386	3.43015	.931
300	370	58.91	151.7	-.43416	1.49393	3.43017	.934
300	380	57.09	157.3	-.43256	1.49401	3.43018	.937
300	390	55.36	162.8	-.43097	1.49409	3.43020	.940
300	400	53.74	168.1	-.42941	1.49417	3.43022	.943
310	300	82.09	103.0	-.44468	1.49357	3.44333	.916
310	310	78.99	110.2	-.44306	1.49360	3.43014	.919
310	320	76.11	117.1	-.44144	1.49363	3.43015	.922
310	330	73.41	123.8	-.43982	1.49368	3.43017	.925
310	340	70.90	130.2	-.43821	1.49374	3.43018	.928
310	350	68.55	136.3	-.43662	1.49380	3.43019	.930
310	360	66.34	142.3	-.43503	1.49387	3.43021	.933
310	370	64.27	148.1	-.43347	1.49394	3.43022	.936
310	380	62.32	153.7	-.43192	1.49402	3.43023	.939
310	390	60.48	159.2	-.43039	1.49409	3.43025	.942
310	400	58.75	164.5	-.42887	1.49417	3.43026	.944
320	300	88.29	100.0	-.44341	1.49360	3.44271	.919
320	310	85.05	107.1	-.44188	1.49362	3.43022	.922
320	320	82.02	113.9	-.44035	1.49366	3.43023	.924
320	330	79.20	120.5	-.43881	1.49370	3.43023	.927
320	340	76.56	126.8	-.43728	1.49376	3.43024	.930
320	350	74.08	133.0	-.43575	1.49382	3.43025	.933
320	360	71.75	138.9	-.43424	1.49388	3.43026	.935
320	370	69.56	144.6	-.43273	1.49395	3.43027	.938
320	380	67.50	150.2	-.43124	1.49403	3.43028	.941
320	390	65.55	155.7	-.42976	1.49410	3.43029	.943
320	400	63.71	161.0	-.42830	1.49418	3.43030	.946
330	300	94.35	97.14	-.44212	1.49364	3.44211	.922
330	310	90.98	104.1	-.44068	1.49366	3.43029	.924
330	320	87.84	110.8	-.43923	1.49369	3.43030	.927
330	330	84.89	117.3	-.43777	1.49373	3.43030	.929
330	340	82.13	123.6	-.43631	1.49378	3.43030	.932
330	350	79.54	129.7	-.43485	1.49384	3.43031	.935
330	360	77.10	135.6	-.43340	1.49391	3.43031	.937
330	370	74.80	141.3	-.43195	1.49397	3.43032	.940
330	380	72.63	146.9	-.43051	1.49405	3.43033	.942
330	390	70.58	152.3	-.42909	1.49412	3.43033	.945
330	400	68.65	157.6	-.42768	1.49420	3.43034	.947
340	300	100.2	94.36	-.44081	1.49368	3.44153	.925
340	310	96.81	101.2	-.43946	1.49370	3.43036	.927
340	320	93.55	107.9	-.43809	1.49373	3.43036	.929
340	330	90.50	114.3	-.43670	1.49377	3.43036	.932
340	340	87.63	120.5	-.43531	1.49382	3.43036	.934
340	350	84.93	126.5	-.43392	1.49388	3.43036	.937
340	360	82.39	132.4	-.43253	1.49394	3.43036	.939
340	370	79.99	138.1	-.43114	1.49400	3.43037	.942
340	380	77.72	143.6	-.42976	1.49407	3.43037	.944
340	390	75.57	149.0	-.42838	1.49414	3.43038	.947
340	400	73.54	154.2	-.42702	1.49422	3.43038	.949

N.B.: Toutes les énergies sont en cm^{-1}

ANNEXE C SUITE

(E)	(T)	EJT(E)	3/2EJT(T)	KL	KS	B	K
450	300	106.1	91.70	-.43949	1.49371	0.44038	.9327
450	310	102.5	98.51	-.43822	1.49375	0.44043	.9350
450	320	99.18	105.0	-.43692	1.49378	0.44043	.9352
450	330	96.02	111.4	-.43561	1.49381	0.44042	.9354
450	340	93.05	117.5	-.43429	1.49386	0.44042	.9357
450	350	90.25	123.5	-.43296	1.49391	0.44041	.9359
450	360	87.61	129.3	-.43163	1.49397	0.44041	.9361
450	370	85.12	135.0	-.43030	1.49404	0.44041	.9364
450	380	82.76	140.4	-.42897	1.49410	0.44042	.9366
450	390	80.52	145.8	-.42765	1.49417	0.44042	.9368
450	400	78.40	151.0	-.42633	1.49424	0.44042	.951
440	300	111.6	89.16	-.43816	1.49379	0.44045	.930
440	310	108.1	95.87	-.43696	1.49380	0.44050	.9322
440	320	104.7	102.3	-.43574	1.49383	0.44049	.9344
440	330	101.4	108.6	-.43450	1.49386	0.44048	.9347
440	340	98.40	114.7	-.43324	1.49391	0.44047	.9349
440	350	95.51	120.6	-.43196	1.49396	0.44047	.9351
440	360	92.78	126.3	-.43070	1.49401	0.44046	.9353
440	370	90.20	131.9	-.42943	1.49407	0.44046	.9356
440	380	87.75	137.4	-.42815	1.49414	0.44046	.9358
440	390	85.43	142.7	-.42688	1.49421	0.44046	.9360
440	400	83.23	147.9	-.42561	1.49427	0.44046	.952
430	300	117.4	86.73	-.43682	1.49385	0.43994	.933
430	310	113.8	93.34	-.43570	1.49386	0.44056	.9335
430	320	110.4	99.74	-.43455	1.49388	0.43054	.9337
430	330	107.1	105.9	-.43339	1.49392	0.43053	.9339
430	340	103.9	111.9	-.43221	1.49396	0.43052	.9341
430	350	100.9	117.8	-.43103	1.49400	0.43051	.9343
430	360	97.99	123.5	-.42984	1.49406	0.43051	.9346
430	370	95.22	129.0	-.42864	1.49412	0.43050	.9348
430	380	92.70	134.4	-.42743	1.49418	0.43050	.950
430	390	90.30	139.7	-.42623	1.49424	0.43050	.952
430	400	88.02	144.9	-.42502	1.49431	0.43050	.954
420	300	122.9	84.40	-.43548	1.49391	0.43945	.933
420	310	119.1	90.91	-.43443	1.49392	0.43062	.9336
420	320	115.5	97.22	-.43334	1.49394	0.43060	.9340
420	330	112.1	103.3	-.43223	1.49397	0.43059	.9342
420	340	108.8	109.3	-.43110	1.49401	0.43057	.9344
420	350	105.6	115.0	-.42995	1.49406	0.43056	.9346
420	360	102.9	120.7	-.42879	1.49411	0.43055	.9348
420	370	100.2	126.2	-.42762	1.49416	0.43055	.950
420	380	97.60	131.6	-.42645	1.49422	0.43054	.9502
420	390	95.12	136.8	-.42527	1.49428	0.43054	.9524
420	400	92.77	142.0	-.42409	1.49435	0.43053	.954
410	300	128.3	82.17	-.43413	1.49398	0.43998	.933
410	310	124.4	88.56	-.43315	1.49399	0.43067	.9349
410	320	120.7	94.80	-.43213	1.49400	0.43065	.9342
410	330	117.1	100.8	-.43108	1.49403	0.43063	.9344
410	340	114.0	106.7	-.43001	1.49407	0.43062	.9346
410	350	110.9	112.4	-.42892	1.49411	0.43061	.9348
410	360	107.9	118.0	-.42781	1.49416	0.43060	.950
410	370	105.1	123.5	-.42669	1.49421	0.43059	.9522
410	380	102.4	128.8	-.42557	1.49427	0.43058	.9544
410	390	99.91	134.0	-.42444	1.49433	0.43057	.9566
410	400	97.49	139.1	-.42330	1.49439	0.43057	.958
400	300	133.7	80.03	-.43279	1.49405	0.43853	.941
400	310	129.7	86.23	-.43187	1.49405	0.43072	.9431
400	320	126.0	92.27	-.43092	1.49407	0.43071	.9453
400	330	122.4	98.14	-.42996	1.49409	0.43069	.9474
400	340	119.1	103.9	-.42899	1.49413	0.43068	.9496
400	350	115.9	109.5	-.42801	1.49417	0.43065	.9518
400	360	112.9	115.0	-.42702	1.49421	0.43064	.954
400	370	110.0	120.4	-.42603	1.49426	0.43063	.9562
400	380	107.2	125.7	-.42503	1.49431	0.43062	.9584
400	390	104.6	130.9	-.42403	1.49437	0.43061	.9606
400	400	102.1	136.0	-.42303	1.49443	0.43061	.960

N.B.: Toutes les énergies sont en cm^{-1}

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3

[1] R.W.J. WYCKOFF
Crystal Structures, Vol 1, 2ème éd., J. Wiley and Sons, p. 268, 270-272 (1964).

[2] P. CARRARA
Thèse, Orsay (1968).

[3] K. ONO, A. ITO et T. FUJITA
J. Phys. Soc. Japan, 19, N° 11, 2119-2126 (1964).

[4a] W. LOW et M. WEGER
Phys. Rev., 118, N° 5, 1119-1130 (1960).

[4b] W. LOW et M. WEGER
Phys. Rev., 118, N° 5, 1130-1136 (1960).

[5] A. ABRAGAM et B. BLEANEY
Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford (1970).

[6] E.L. WILKINSON, R.L. HARTMAN et J.G. CASTLE
Phys. Rev., 171, 299-301 (1968).

[7] R.G. LEISURE et D.J. BOLEF
Phys. Rev. Lett., 19, 957-960 (1967).

[8] G.D. JONES
Phys. Rev., 155, N° 2, 259-261 (1967).

[9] H.R. LEIDER et D.N. PIPKORN
Phys. Rev., 165, N° 2, 494-500 (1968).

[10] R.B. FRANKEL, J. CHAPPERT, J.R. REGNARD, A. MISETICH et C.R. ABELEDO
Phys. Rev. B, 5, N° 7, 2469-2474 (1972).

[11] I.P. MORTON et M.F. LEWIS
Phys. Rev. B, 3, N° 2, 552-559 (1970).

[12] J.Y. WONG
Phys. Rev., 168, N° 2, 337-340 (1968).

[13] P. MEYER, M. REGIS et Y. FARGE
Phys. Lett., 48 A, N° 1, 41-42 (1974).

[14] A. HJORTSBERG, B. NYGREN, J.T. VALLIN
S.S. Comm., 16, 105-107 (1975).

[15] F.S. HAM
Phys. Rev., 138, N° 6A, 1727-1740 (1965).

[16] F.S. HAM
Phys. Rev., 160, N° 2, 328-333 (1969).

[17] F.S. HAM, W.M. SCHWARZ et Mary C.M. O'BRIEN
Phys. Rev., 185, N° 2, 548-567 (1969).

[18] G. PECKHAM
Proc. Phys. Soc., 90, 657-670 (1967).

[19] J. KANAMORI
Prog. Theor. Phys., 20, 890 (1958).

[20] S. HAUTECLER, J. KONSTANTINOVIC, D. CRIBIER et B. JACROT
Compte-Rend., 254, 1026 (1962).

[21] C. TRAPP, D. SMITH et R. JOHNSON
J. Chem. Phys., 55, N° 11, 5195-5198 (1971).

[22] T.E. FREEMAN et G.D. JONES
Phys. Rev., 182, N° 2, 411-415 (1969).

[23] W. JOHNSTONE, D.J. LOCKWOOD et G. MISCHLER
J. Phys. C : Solid State Physics, 11, 2147-2164 (1978).

[24] M.D. STURGE
Solid State Physics, F. Seitz et D. Turnbull, ed.
Academic Press New York, 20, (1967).

[25] W. HAYES, P.J. WALKER et M.C.K. WILTSHIRE
J. Phys. C : Solid State Physics, 9, 255-258 (1976).

[26] D. PETITGRAND et P. MEYER
J. Phys., 37, 1417-1422 (1976).

[27] M.C.K. WILTSHIRE et W. HAYES
J. Phys. C : Sol. State Phys., 11, 3701-3713 (1978).

[28] R.J. BIRGENEAU, W.B. YELON, E. COHEN et J. MAKOVSKY
Phys. Rev. B, 5, N° 7, 2607-2615 (1972).

[29] J. BERTRAND, A.R. FERT et J. GELARD
J. Phys., 35, 385-391 (1974).

[30] R. ALBEN
J. Phys. Soc. Japan, 26, N° 2, 261-278 (1969).

[31] C. VETTIER et W.B. YELON
Phys. Rev. B, 11, N° 11, 4700-4710 (1975).

[32] D. BERTRAND, A.R. FERT, J. MAGARIÑO, J. TUCHENDLER et S. LEGRAND
J. Phys. C : Sol. State Phys., 13, 5165-5175 (1980).

[33] J.B. WILD et P. DAY
J. Phys. C : Sol. State Phys., 10, 4079-4088 (1977).

EFFETS DE L'ECHANGE MAGNETIQUE

LE MODE RESONNANT DANS $FeCl_2$

4.1. Introduction

4.2. Le mode résonnant antiferromagnétique à basse température

4.3. Le spectre d'absorption de $FeCl_2$ sous champ magnétique

- 4.3.1. La phase antiferromagnétique ($H < H_s$)
- 4.3.2. La transition métamagnétique et la phase mixte
- 4.3.3. La résonance ferromagnétique

4.4. Etude du comportement du mode résonnant antiferromagnétique avec la température

- 4.4.1. Introduction
- 4.4.2. Résultats expérimentaux
- 4.4.3. Interprétation dans la région de moyenne température
- 4.4.4. La région haute température et le modèle d'amas
  - 4.4.4.1. Calcul des énergies d'excitation d'un amas
  - 4.4.4.2. Calcul des intensités relatives

4.5. Conclusion

Références bibliographiques

CHAPITRE 4

EFFETS DE L'ECHANGE MAGNETIQUE

LE MODE RESONNANT DANS $FeCl_2$

4.1. INTRODUCTION

$FeCl_2$, isomorphe à $CdCl_2$, est composé de plans de fer suivant un réseau hexagonal séparés par 2 plans de chlore. A température suffisamment basse ($T \ll 23,5$ K), l'échange entre les ions de fer voisins établit un ordre magnétique qui a été déterminé entre autres par Wilkinson et al. [1] par diffusion de neutrons. Ces auteurs confirmaient la structure magnétique suggérée par Landau [2] pour expliquer les propriétés magnétiques intéressantes de ce composé : ordre ferromagnétique à l'intérieur des plans, antiferromagnétique entre les plans, les spins étant alignés parallèlement à l'axe c cristallographique. L'ordre magnétique disparaît à la température $T_N = 23,5$ K. Sous champ magnétique parallèle à l'axe c et à basse température, ces auteurs ont observé une transition antiferromagnétique → paramagnétique au voisinage de 1 T (transition métamagnétique). Le couplage antiferromagnétique entre plans est donc faible par rapport au couplage ferromagnétique à l'intérieur des plans. Dans l'état ordonné, les fluctuations d'orientation des spins des deux sous-réseaux sont correlées.

Ce mouvement collectif, appelé mode résonnant ou magnon antiferromagnétique, peut être décrit d'une façon simplifiée à l'aide du modèle de Keffer et Kittel [16]. Dans ce modèle, on représente l'ensemble des spins de chaque sous-réseau (indices 1 et 2) par des vecteurs d'aimantation $\vec{M}_1$ et $\vec{M}_2$. Ils sont alignés sous l'influence du champ d'anisotropie H_A dirigé selon l'axe c. H_A comprend aussi bien l'effet d'anisotropie d'échange que celui d'anisotropie cristalline. L'échange anisotrope entre les sous-réseaux fournit un couplage entre $\vec{M}_1$ et $\vec{M}_2$ dont on tient compte par le champ d'échange H_E, proportionnel à la composante z // c des vecteurs d'aimantation : $H_z = \lambda . M^z{}_1 = - \lambda . M^z{}_2$.

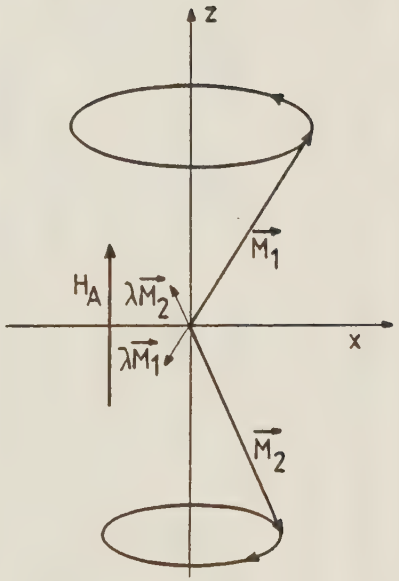


Figure 1: Le mouvement de précession des aimantations des deux sous-réseaux.

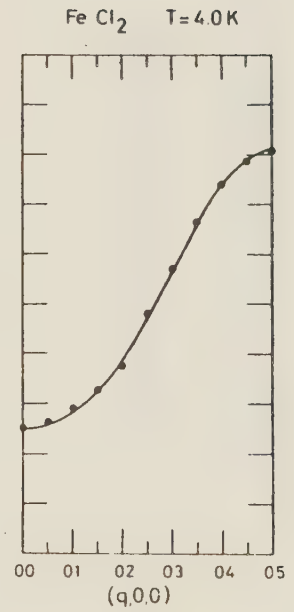


Figure 2: Dispersion du mode AF selon k=(q,0,0). La dispersion est nulle selon k=(0,0,q).

Dans la limite des déviations faibles, $\vec{M}_1$ et $\vec{M}_2$ peuvent précesser autour de l'axe c (fig 1). Cette résonance peut être mise en évidence d'une façon directe par des mesures d'absorption de rayonnement infrarouge [Jacobs et al., 11] ou par des mesures de diffraction de neutrons [Birgeneau et al., 5]. Cette deuxième technique fournit en plus des renseignements sur la dispersion du mode (fig 2), inaccessibles par les méthodes optiques.

Depuis les premières études de $FeCl_2$, ce composé n'a pas cessé d'intéresser les chercheurs et ses propriétés magnétiques sont donc assez bien connues. Cependant, la bonne résolution et le niveau de bruit très bas des spectres obtenus avec notre appareillage nous permet :

- de contribuer à une meilleure connaissance des paramètres d'échange et d'anisotropie cristalline par des mesures du mode résonnant à basse température et sous champ magnétique ;
- de mettre en évidence l'apparition d'une structure dans le pic d'absorption du mode lorsque l'on augmente la température ($8\ K < T < T_N = 23{,}5\ K$). Cette structure peut s'expliquer par une localisation progressive du mode résonnant et nous proposons un simple modèle d'amas capable de décrire l'essentiel des résultats expérimentaux.

4.2. LE MODE RESONNANT ANTIFERROMAGNETIQUE A BASSE TEMPERATURE

Nous suivrons le traitement que Keffer [3] a donné au problème du mode résonnant dans un antiferromagnétique à deux sous-réseaux. On remplace dans l'hamiltonien de spin déjà utilisé au chapitre (3.17) la partie anisotrope d'échange entre paires de spin par une interaction entre un champ moyen et les spins individuels. La fréquence du mode à k = 0, doublement dégénérée, est alors donnée par :

$$E^{AF} = g_z \mu_B [H_A^{AF}(H_A^{AF} + 2 H_E)]^{1/2} \qquad (1)$$

où H_E, le champ d'échange, est lié à l'énergie d'échange entre plans J_o^{ab} par

$$g_z \cdot \mu_B H_E = - J_o^{ab} = - 2.z'_1.J'_1 \qquad (2)$$

z'_1 est le nombre de voisins sur les plans adjacents couplés à l'ion considéré par l'interaction d'échange interplans J'_1. $z'_1 = 3 + 3$ pour $FeCl_2$.

H_A^{AF} regroupe l'anisotropie totale :

$$g_z \mu_B H_A^{AF} = D + (\frac{1}{\eta} - 1)(J_o^{aa} - J_o^{ab}) \quad (3)$$

où D et η sont les mêmes que dans le chapitre précédent.

J_o^{aa} est le paramètre d'échange intraplan moyen tenant compte des premiers et seconds voisins

$$J_o^{aa} = 2.z_1.J_1 + 2.z_2.J_2$$

$z_1 = z_2 = 6$ pour $FeCl_2$

g_z est le facteur de Landé de l'état fondamental.

La détermination précise de E^{AF} par spectroscopie IRL peut donc fournir des renseignements sur la valeur des paramètres de l'hamiltonien (3.17).

Nous avons mesuré le spectre de $FeCl_2$ à basse température (T = 1,2 K) entre 10 et 100 cm^{-1}. Il montre comme seule absorption le mode résonnant [Petitgrand et Meyer, 4] avec, pour fréquence centrale :

$$E^{AF} = (16,51 \pm 0,06)\ cm^{-1}$$

sa largeur à mi-hauteur vaut 1,2 cm^{-1} et le coefficient d'absorption intégré $\int \alpha\ d\nu$ vaut 65 cm^{-2}. L'énergie d'échange J_o^{ab} peut être mesurée indépendammant par la détermination de la valeur du champ seuil H_s de la transition phase antiferromagnétique (AF) → phase paramagnétique saturée (PS) [Birgeneau et al., 5]

$$-2J'_1 = g_z \mu_B.\eta/6.H_s \quad (4)$$

Les valeurs de g_z et de $\eta = (\frac{g'_z}{g'_x})^2$ ne sont pas indépendantes [Carrara, 6] :

$$g'_i = (g_i + 1) / 3 \quad (5)$$

où les g_i ne dépendent que du paramètre $a = 10\ D / \lambda'$:

$$g_z = 3,5(1 + 0,1285\ a) \quad (6)$$

$$g_x = 3,5(1 - 0,065\ a) \quad (7)$$

On connaît de façon indépendante la valeur de g_z par des mesures de susceptibilité magnétique, d'aimantation et de diffusion de neutrons. Nous trouvons ainsi chez différents auteurs :

$g_z = 4,15$		Bertrand et al. [7]
$g_x = 3,25$		
$g_z = 4,5 \pm 0,7$		Wilkinson et al. [1]
$g_z = 4,3$		Carrara [6]
$g_z = 4,0 \pm 0,1$		Vettier [8]

Les écarts entre les estimations différentes montrent bien la difficulté de leur obtention. Nous avons fait une analyse complète de tous les paramètres de l'hamiltonien (3,17) déduits, soit de nos résultats de spectroscopie IRL, soit des valeurs expérimentales rapportées par d'autres auteurs. Notre analyse, se basant sur les eq. (1) à (7) cherchait à établir le meilleur jeu de paramètres compte tenu des incertitudes des valeurs expérimentales et nous conduit à proposer pour g_z la valeur qui nous semble la plus raisonnable : $g_z = 3,9 \pm 0,1$. Cette valeur est à la fois compatible avec la meilleure estimation du paramètre η par Vettier [8], $\eta = 0,78 \pm 0,002$ et avec l'ensemble des autres paramètres dans la limite de leurs incertitudes.

Ainsi évaluons-nous le paramètre effectif d'échange interplans J_o^{ab} en utilisant la valeur du champ de seuil rapporté par Nasser [9] :

$$H_s = (1,0615 \pm 0,001)\ T$$

soit

$$J_o^{ab} = (-1,5 \pm 0,1)\ cm^{-1}.$$

Nous obtenons maintenant avec notre valeur de E^{AF} reportée dans eq. (1) la valeur du champ d'anisotropie :

$$g_z \mu_B H_A^{AF} = (15,1 \pm 0,1)\ cm^{-1}.$$

Le paramètre d'échange intraplan a été déterminé par diffusion de neutrons par Vettier [8] :

$$J_o^{aa} = (27,7 \pm 0,5)\ cm^{-1}.$$

Nous pouvons maintenant évaluer à l'aide de (3) et les résultats précédents la valeur du paramètre d'anisotropie cristalline :

$$D = (6,3 \pm 2)\ cm^{-1}.$$

Finalement, nous déduisons le paramètre d'interaction spin-orbite :

$$\lambda' = (70 \pm 50)\ cm^{-1}.$$

Les valeurs des deux derniers paramètres, bien que compatibles avec les résultats d'autres analyses ($D \sim 7$ cm^{-1}, $\lambda' \sim 95$ cm^{-1}) sont très peu précises. La raison en est la forte influence de η, donc de g_z sur ces paramètres.

Si, au lieu de prendre le facteur g comme point de départ, on accepte la valeur de η proposée par Vettier [8] :

$$\eta = 0{,}78 \pm 0{,}02 ,$$

on arrive à des valeurs comportant des fourchettes d'incertitude plus serrées :

- grandeurs mesurées

$H_s = (1{,}0615 \pm 0{,}001)$ T

$J_o^{aa} = (27{,}7 \pm 0{,}5)$ cm^{-1}

$E^{AF} = (16{,}51 \pm 0{,}06)$ cm^{-1}

- grandeurs déduites

$g_z = 3{,}88 \pm 0{,}04$

$g_x = 3{,}31 \pm 0{,}02$

$a = 0{,}84 \pm 0{,}09$

$J_o^{ab} = (- 1{,}5 \pm 0{,}06)$ cm^{-1}

$g_z \mu_B H_A^{AF} = (15{,}1 \pm 0{,}1)$ cm^{-1}

$D = (6{,}8 \pm 1{,}2)$ cm^{-1}

$\lambda' = (81 \pm 23)$ cm^{-1}

C'est ce dernier jeu de paramètres que nous allons utiliser par la suite. En outre, l'étude du mode résonnant sous champ magnétique parallèle à l'axe c et l'observation de la diffusion de la lumière aux alentours du champ seuil AF - PS va nous permettre de confirmer les valeurs de g_z et de H_s.

4.3. LE SPECTRE D'ABSORPTION DE $FeCl_2$ SOUS CHAMP MAGNETIQUE

4.3.1. La phase antiferromagnétique ($H < H_s$)

L'application d'un champ magnétique parallèlement à l'axe c provoque une levée de dégénérescence du mode résonnant [Keffer, 3]

$$E^{AF} = E^{AF} \pm g_{//}^{AF} \mu_B . H \quad ; \quad H < H_s \qquad (8)$$

$g_{//}^{AF}$ est identique au g_z du paragraphe précédent si l'on néglige l'influence des niveaux excités [Carrara, 6 ; Petitgrand, 10]. D'ailleurs, le champ seuil de $FeCl_2$, particulièrement bas, ne permet pas de mettre en évidence cette influence. La levée de dégénérescence du mode résonnant AF a déjà été observée par absorption IRL par Jacobs et al. [11]. Ces auteurs en ont tiré une valeur de g_z égale à 4,1 ± 0,1.

Une analyse ultérieure par Alben [12] montrait que la valeur g_z = 3,78 concordait mieux avec leurs données expérimentales. Il faut mentionner que la précision de la détermination du barycentre des deux composantes du mode AF est très fortement diminuée lors de l'application d'un champ magnétique pour les deux raisons suivantes :

- chacune des deux branches absorbe sélectivement la lumière polarisée circulairement. Puisque la lumière incidente n'est pas polarisée, nous trouvons expérimentalement que le maximum d'absorption tombe rapidement de sa valeur à champ nul ($\sim 70\ cm^{-1}$) où se superposent les deux pics, à $\sim 10\ cm^{-1}$ pour 0,2 T et puis, pour des champs plus intenses, à la valeur limite de $\sim 5\ cm^{-1}$ correspondant au rapport $I/I_o = 0,5$ pour un échantillon de 0,1 cm d'épaisseur. Le rapport signal/bruit se dégrade donc d'un facteur 10 ;
- les raies s'élargissent proportionnellement au champ magnétique ($\sim 0,5 cm^{-1}/T$). Le même effet a été observé par Petitgrand [13] dans le composé $FeBr_2$ dont les caractéristiques structurelles et magnétiques sont très voisines.

Les deux pics restent toujours enchevêtrés, même pour une valeur du champ appliqué près du champ seuil H_s ($g \sim 4,0$, $H_s \sim 1,1$ T). C'est pourquoi nous avons effectué une décomposition du spectre en deux gaussiennes. Leurs paramètres ont été déterminés à l'aide d'un ordinateur par ajustage au sens des moindres carrés. Ces résultats ont ensuite servi comme données pour un deuxième ajustage linéaire qui a permis d'obtenir la valeur de g_z suivante : $g_z = 3,7 \pm 0,1$. La figure 3, partie I, montre les fréquences centrales des gaussiennes ajustées avec les barres d'erreur ainsi que les deux droites $E^{AF}(H)$ correspondantes à la valeur expérimentale de g_z.

4.3.2. La transition métamagnétique & la phase mixte

Si l'on augmente le champ appliqué au-delà d'une valeur critique (H_s = 1,06 T), on observe que l'écartement des deux branches du mode AF devient constant (Fig 3, II) et que leur intensité baisse avec l'apparition progressive

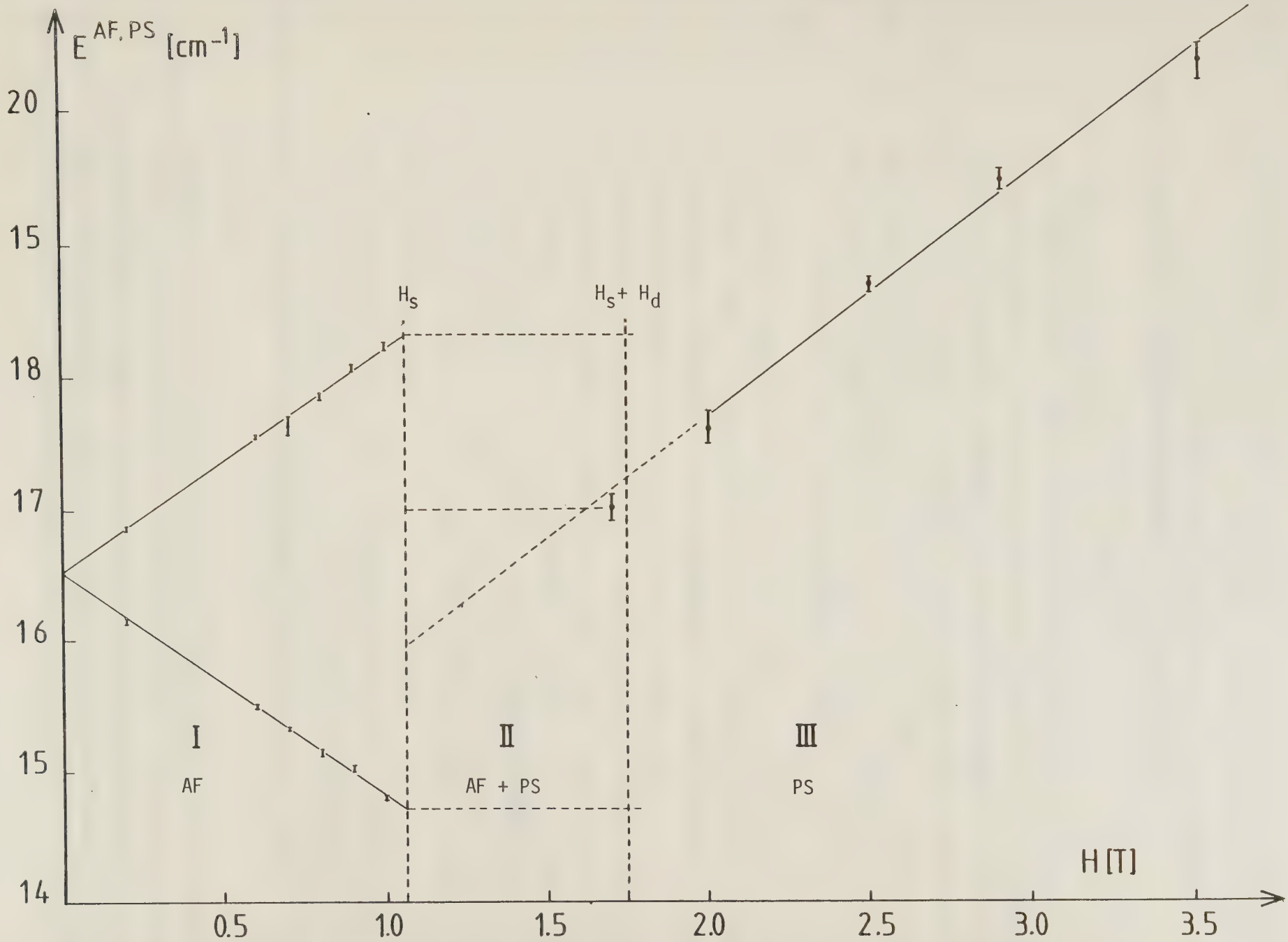


Figure 3: Evolution des modes AF et FM en fonction du champ magnétique appliqué. I: phase antiferromagnétique; II: phase mixte; III: phase paramagnétique saturée.

d'une troisième raie située entre les deux raies précédentes. L'observation de lamelles de faible épaisseur de $FeCl_2$ sous champ à l'aide d'un microscope polarisant [Dillon et al., a, 14] montre l'apparition de domaines d'ordre ferromagnétique en forme de rubans très fins et d'une épaisseur de quelques microns. Leur hauteur est approximativement celle de l'échantillon et leur longueur, donc leur volume total, variable selon l'intensité du champ appliqué. Ces domaines créent un champ démagnétisant qui compense presque totalement tout champ appliqué en excès de H_s. Les fréquences des deux branches du mode AF restent donc à peu près à l'énergie correspondant à $H = H_s$ jusqu'à conversion complète du volume de l'échantillon dans la phase paramagnétique saturée. Cette phase possède son propre mode de résonance (mode FM), dont la fréquence en phase mixte est [Keffer, 3] :

$$E^P_{mixte} = g_z \mu_B (H_A^{PS} + H_E) \qquad (9)$$

en supposant une compensation exacte du champ appliqué par le champ démagnétisant. On définit le champ d'anisotropie de la phase paramagnétique saturée d'une façon analogue à la phase antiferromagnétique :

$$g_z \mu_B H_A^{PS} = D + (\frac{1}{\eta} - 1)(J_o^{aa} + J_o^{ab}) \qquad (10)$$

Utilisant le jeu de paramètres que nous avons proposé précédemment, nous avons

$$g_z \mu_B H_A^{PS} = (14{,}3 \pm 0{,}1)\ cm^{-1}$$

ce qui donne une fréquence de résonance en phase mixte de $E^P_{mixte} \sim 16\ cm^{-1}$. Expérimentalement, nous avons trouvé à H = 1,7 T : $E^P_{mixte} = (17{,}0 \pm 0{,}1) cm^{-1}$. Nous pensons que la différence entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est due à une compensation imparfaite du champ appliqué amenant à une valeur du champ efficace à l'intérieur de l'échantillon légèrement supérieure à H_s.

Les domaines AF et PS ont des indices légèrement différents [Dillon et al., b, 15]. L'échantillon se comporte donc envers la lumière qui le traverse comme un réseau de diffraction un peu irrégulier. La très forte diffusion de la lumière en phase mixte qui en résulte peut servir à délimiter l'étendue de celle-ci et de déterminer H_s et le champ démagnétisant de l'échantillon en phase PS, H_d. Notre appareillage permet d'effectuer cette mesure très simplement: on positionne le miroir mobile de l'interféromètre à la différence de marche optique zéro pour obtenir un signal maximal au détecteur. On enregistre ensuite ce signal en fonction du champ appliqué. L'entrée dans la phase mixte se manifeste par une baisse nette de l'intensité reçue par le détecteur : la diffusion de la lumière par les domaines ouvre le faisceau qui ne peut plus être collecté entièrement par le guide de lumière inférieur (cf. fig 2.3).

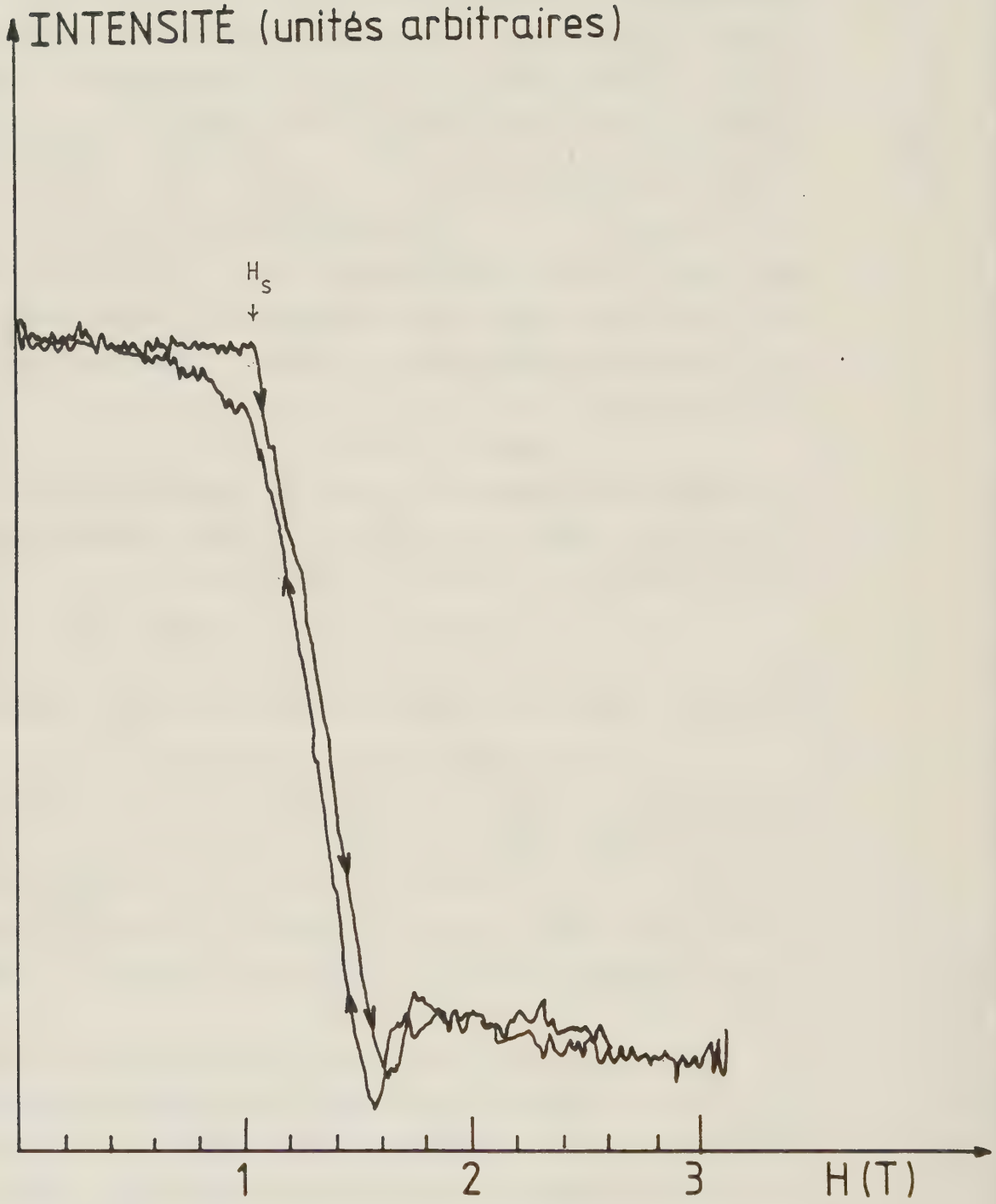


Figure 4: Diffusion de la lumière par les domaines AF et PS en phase mixte. Le début de la chute de l'intensité correspond au champ seuil H_s.

La figure 4 montre l'enregistrement d'un tel balayage en champ. La température de l'échantillon est de 4,2 K, son épaisseur de 0,16 cm et la vitesse de balayage de 5.10^{-3} T s^{-1}. On constate un effet d'hystérésis avec le sens de variation du champ. D'autres expériences de ce type montrent que l'hystérésis augmente avec la vitesse de balayage et diminue avec la température. L'hystérésis due à la mise en parallèle de la bobine supraconductrice, L = 3,5 H, et son shunt, R = 5 Ω, ne contribue pas d'une façon notable à cet effet : $\Delta H = L/R.v$, où v est la vitesse de balayage. On a donc $\Delta H = 3{,}5.10^{-3}$ T. L'hystérésis que nous constatons, $\Delta H \sim 0{,}08$ T, semble donc due au retard lors de la nucléation et de la disparition des domaines paramagnétiques. Prenant la moyenne des valeurs de H_s dans les deux sens de balayage, nous obtenons : $H_s = (1{,}06 \pm 0{,}02)$ T, en excellent accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes.

A la sortie de la phase mixte, côté fort champ, l'intensité ne remonte pas à son ancienne valeur comme attendu. C'est un effet parasite créé par la distribution spectrale de la lumière incidente, centrée sur ~ 17 cm^{-1}, et d'intensité négligeable en-dessous de 5 cm^{-1} et au-dessus de 27 cm^{-1}, en conjonction avec l'absorption par le mode FM. Nous obtenons néanmoins une information sur la grandeur du champ démagnétisante en phase PS : $H_d = (0{,}7 \pm 0{,}04)$T.

4.3.3. La résonance ferromagnétique

Au-delà de la phase mixte, pour des champs appliqués supérieurs à 1,8 T, la fréquence de résonance évolue suivant :

$$E^{PS}(H) = g_z \mu_B.(H_A^{PS} + H_E - H_d) + g_{//}^{PS}.\mu_B.H$$

Nous avons mesuré E^{PS} à quatre valeurs de champ : H = 2 T, 2,5 T, 3 T, 3,5 T (fig 3, partie III). Un ajustage linéaire de $E^{PS}(H)$ nous fournit :

$$g_{//}^{PS} = 3{,}8 \pm 0{,}2$$

compatible avec la valeur mesurée par Fert et al [13] en utilisant une technique de résonance au rayonnement laser en champ pulsé. Elle est également très proche de la valeur trouvée dans la phase antiferromagnétique.

Les incertitudes expérimentales qui affectent nos valeurs de g_z, $g_{//}^{AF}$ et $g_{//}^{PS}$ ne nous permettent pas de mettre en évidence l'influence des niveaux

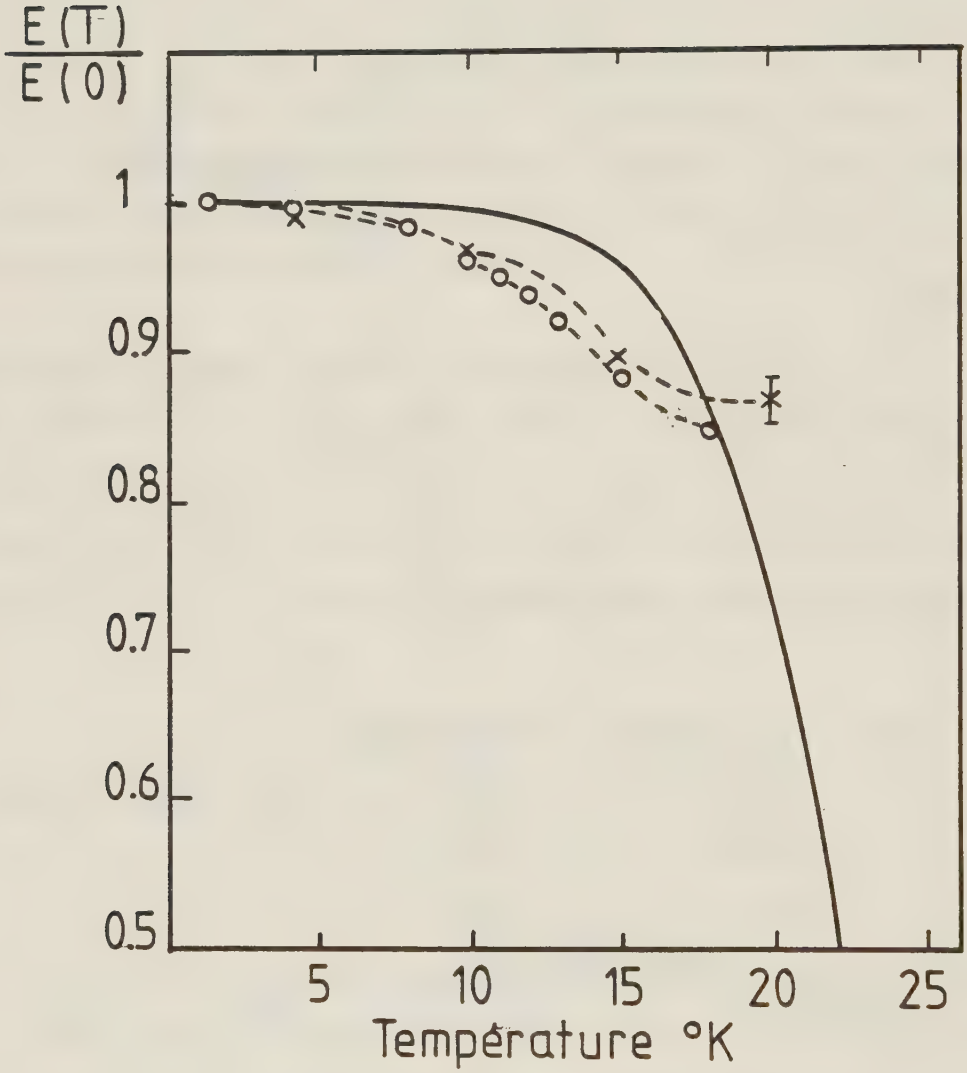


Figure 5: Variation relative de l'énergie du mode AF avec la température: Jacobs et al.[11]: × , présent travail: o . La courbe continue présente la variation relative de l'aimantation d'un sous-réseau, Yelon et Birgeneau [17].

excités par le mélange des fonctions d'onde. Ce mélange contribue d'une façon différente à la valeur de ces facteurs spectroscopiques comme l'a montré Petit-grand, qui a pu mettre en évidence la différence entre g_z et $g_{//}^{AF}$ dans le cas du $FeBr_2$. Grâce à son champ de seuil AF → PS élevé ($H_s \sim 3$ T), ce composé permet une détermination plus précise de g^{AF}.

4.4. ETUDE DU COMPORTEMENT DU MODE RESONNANT ANTIFERROMAGNETIQUE AVEC LA TEMPERATURE

4.4.1. Introduction

L'expression donnant la fréquence du mode AF (4.2, 1), utilisée au sous-chapitre précédent (ch. 4.2), peut également être dérivée par une méthode classique proposée par Keffer et Kittel [16]. Elle est basée sur le fait que le mouvement de précession des spins est correlé et que l'on peut décrire leur ensemble par un vecteur d'aimantation de chaque sous-réseau :

$$\langle S_1 \rangle \simeq M_i \qquad (12)$$

Ceci suggère que l'on peut s'attendre, en augmentant la température, à ce que l'énergie du mode AF sera fortement correlée avec l'aimantation M(T).

Comparant les résultats des mesures M(T) [Yelon et Birgeneau, 17] avec les premières mesures de E(T) par Jacobs et al. [11], on s'aperçoit que cette hypothèse n'est plus vérifiée dans $FeCl_2$ au-delà d'environ 7 K (fig 5). Nos propres mesures du spectre d'absorption dans le domaine de nombre d'ondes de 5 à 20 cm^{-1} et dans la gamme de températures de 1,4 à 18 K nous ont permis d'étudier en détail, non seulement la variation de E(T) (barycentre de la bande d'absorption), mais aussi la forme de la bande d'absorption. Si les théories des excitations collectives décrivent assez bien la forme et la fréquence du AFMR à basse température (T < 7 K) [Keffer, 3] et à température moyenne (7 K < T < 11 K) [Alben, 12], elles ne sont plus adéquates aux températures plus élevées où nous avons observé des structures marquées sur la bande d'absorption. Le modèle assez rudimentaire de "cluster" que nous allons proposer va nous permettre de combler cette lacune dans la description des excitations magnétiques dans $FeCl_2$ en expliquant, qualitativement au moins, les résultats obtenus aux températures $11\ K < T < T_N$.

4.4.2. Résultats expérimentaux

Nous avons mesuré l'absorption du mode AF dans la gamme d'énergies comprises entre 5 et 25 cm^{-1} pour des températures allant de 1,4 K à 18 K.

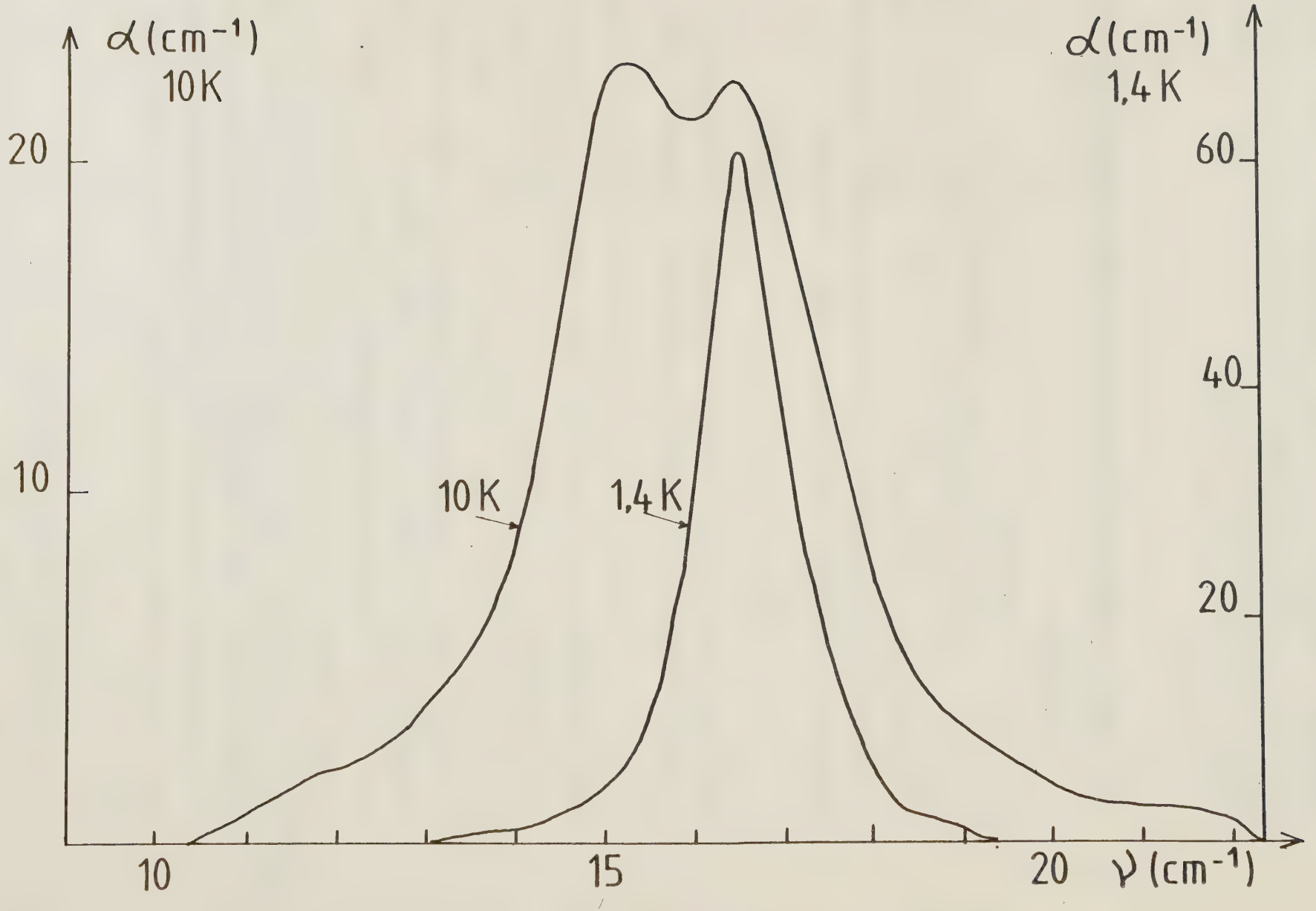


Figure 6: Le mode AF à T = 10 K. Pour comparaison le même mode à T = 1,4 K (échelle de droite).

Jusqu'à une température proche de 7 K, le mode ne change pratiquement pas : l'énergie E et la largeur restent constantes. A partir de 7 K environ, on observe l'apparition d'un deuxième pic à plus basse énergie. L'intensité de ce deuxième pic croît aux dépens du pic d'origine quand la température augmente. La figure 6 montre le mode AF à 10 K et à 1,4 K pour comparaison. Augmentant la température au-delà de 10 K, on observe la disparition graduelle du pic "basse température (E = 16,5 cm^{-1}) et l'apparition d'un nombre croissant de pics secondaires du côté basse énergie. La figure 7 montre la situation à la température de 18 K. Nous indiquons sur le même graphique la décomposition en plusieurs pics de cette bande. Les pics individuels, de forme non-gaussienne,sont approchés par une superposition de 2 gaussiennes de même fréquence, mais de largeur et de hauteur différentes. On obtient les fréquences et intensités relatives suivantes (tableau I) :

$\frac{E}{cm^{-1}}$	$\frac{I}{rel.}$
14,9 ± 0,1	1
12,9 ± 0,1	0,81
11,4 ± 0,1	0,45
10,4 ± 0,1	0,15
9,0 ± 0,1	0,15

Tableau I : Position des pics et leurs intensités relatives de la bande d'absorption à 18 K.

L'incertitude sur la hauteur et la largeur, donc sur l'intensité, des pics provient surtout de l'incertitude de la détermination de la ligne de base et du choix, un peu artificiel, de la forme des raies. La sensibilité de ce calcul d'ajustage fournissait des fourchettes d'incertitudes moins réalistes : environ 5 fois plus faibles. Nous constatons que l'accord entre la courbe expérimentale et la somme des pics de la décomposition est meilleur que 5 % en moyenne et de l'ordre de 2 % dans la partie centrale de la bande.

Sur toute la gamme de températures utilisées, nous sommes tentés de classer les spectres observés en trois régimes distincts:

1/ - à basse température, T < 7 K, on observe le seul pic précedemment attribué au mode AF. Nous ne le discuterons plus par la suite ;

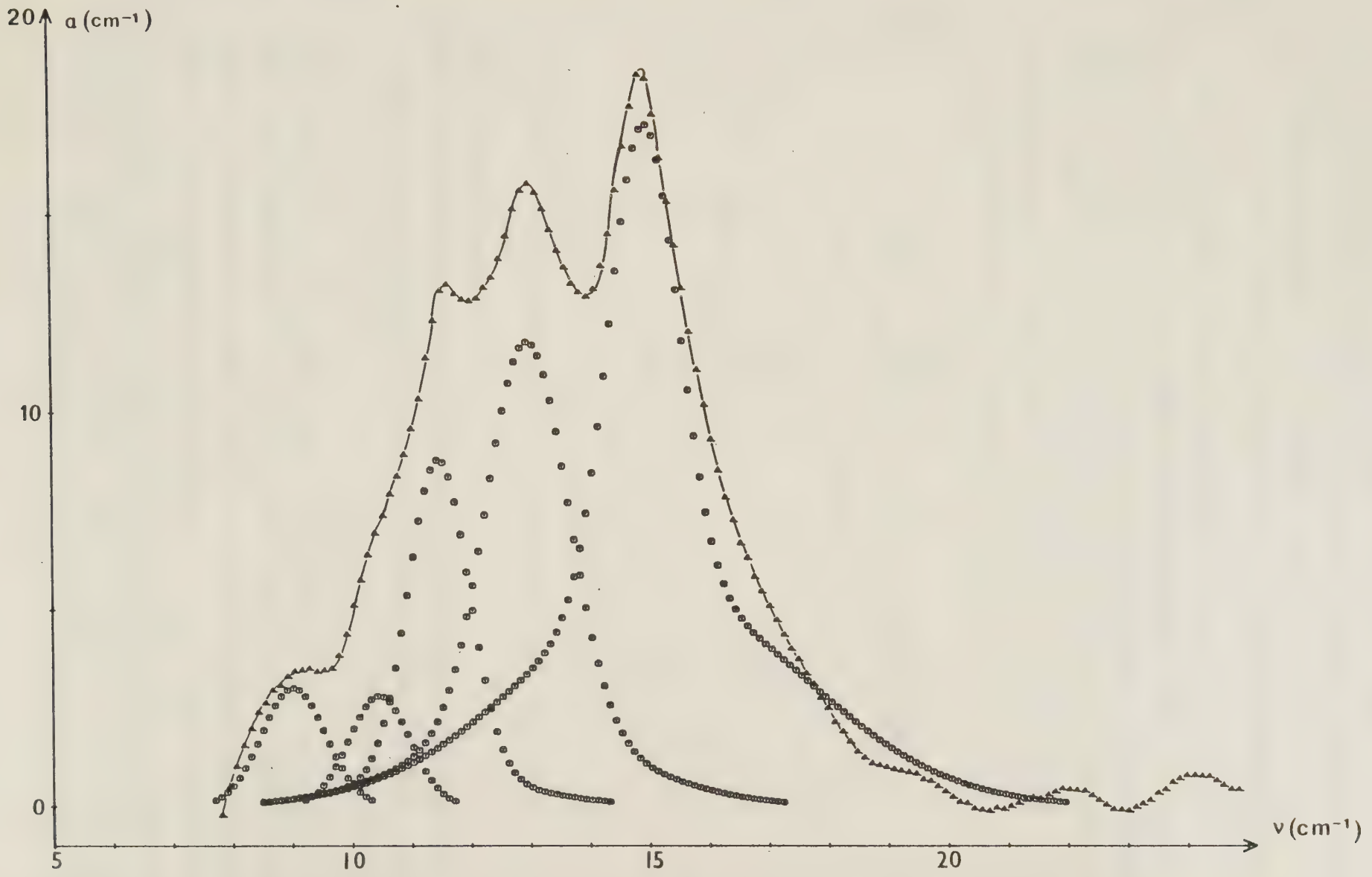


Figure 7: Le spectre de $FeCl_2$ à T = 18 K. La bande complexe observée (-▲-▲-) a été décomposée en cinq courbes en forme de cloche: ⊡.

2/ - entre 7 K et environ 10 K, on observe la coexistence du pic d'origine avec un deuxième pic à plus basse énergie ;

3/ - au-delà de 10 K, nous nous trouvons dans la région "multipics".

4.4.3. Interprétation dans la région de moyenne température (7 K ≤ T ≤ 10 K)

Il est bien mis en évidence par la figure 5 que le barycentre du mode AF cesse de suivre la variation de l'aimantation d'un sous-réseau à partir d'environ 7 K. La théorie des ondes de spin n'est valable qu'à température nulle où l'approximation harmonique est possible ; à plus haute température, comme nous l'avons vu, une approximation de champ moyen et un modèle classique ne sont pas corrects non plus.

Le traitement du problème, proposé par Alben [12], basé sur la théorie de champs moléculaires dépendants du temps (TDMF) devrait par contre donner une description des excitations dipolaires magnétiques dans $FeCl_2$ jusqu'à des températures de l'ordre de $T_N/2$. Or, le calcul d'Alben pour $FeCl_2$ fait ressortir l'existence de deux excitations de basse énergie ($E < 20\ cm^{-1}$). La première,a, d'intensité élevée, peut être comprise comme l'analogue du mode AF dans cette théorie qui ne présuppose pas des excitations collectives d'une façon directe ; la deuxième, b, a un caractère localisé et se trouve à plus basse énergie. Elle montre une dépendance inhabituelle de son intensité avec la température: son intensité est négligeable à basse température, passe par un maximum aux températures intermédiaires, pour disparaître en approchant T_N. Nous illustrons ce résultat théorique sur la figure 8 (figure d'après Alben).

Le comportement de ces deux excitations a une forte ressemblance qualitative avec nos résultats dans la région de températures intermédiaires : entre 7 K et 10 K. Notons aussi que les résultats de Yelon et Vettier [18] dans $FeBr_2$, un composé très semblable à $FeCl_2$, montrent également l'existence d'une excitation localisée supplémentaire du type b.

Il ne semble donc pas exclu que nous observions dans la région de températures intermédiaires la coexistence du mode AF (a) et d'une excitation du type (b), prédite par la théorie TDMF. Ceci tendrait à limiter la gamme de températures où cette théorie est applicable à $T \leq 10\ K \approx T_N/2$, un résultat raisonnable dans le cadre d'une théorie de champ moléculaire.

4.4.4. La région haute température & le modèle d'amas

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que le modèle à excitations collectives, dites du type "onde de spin", cessait d'être valable à par-

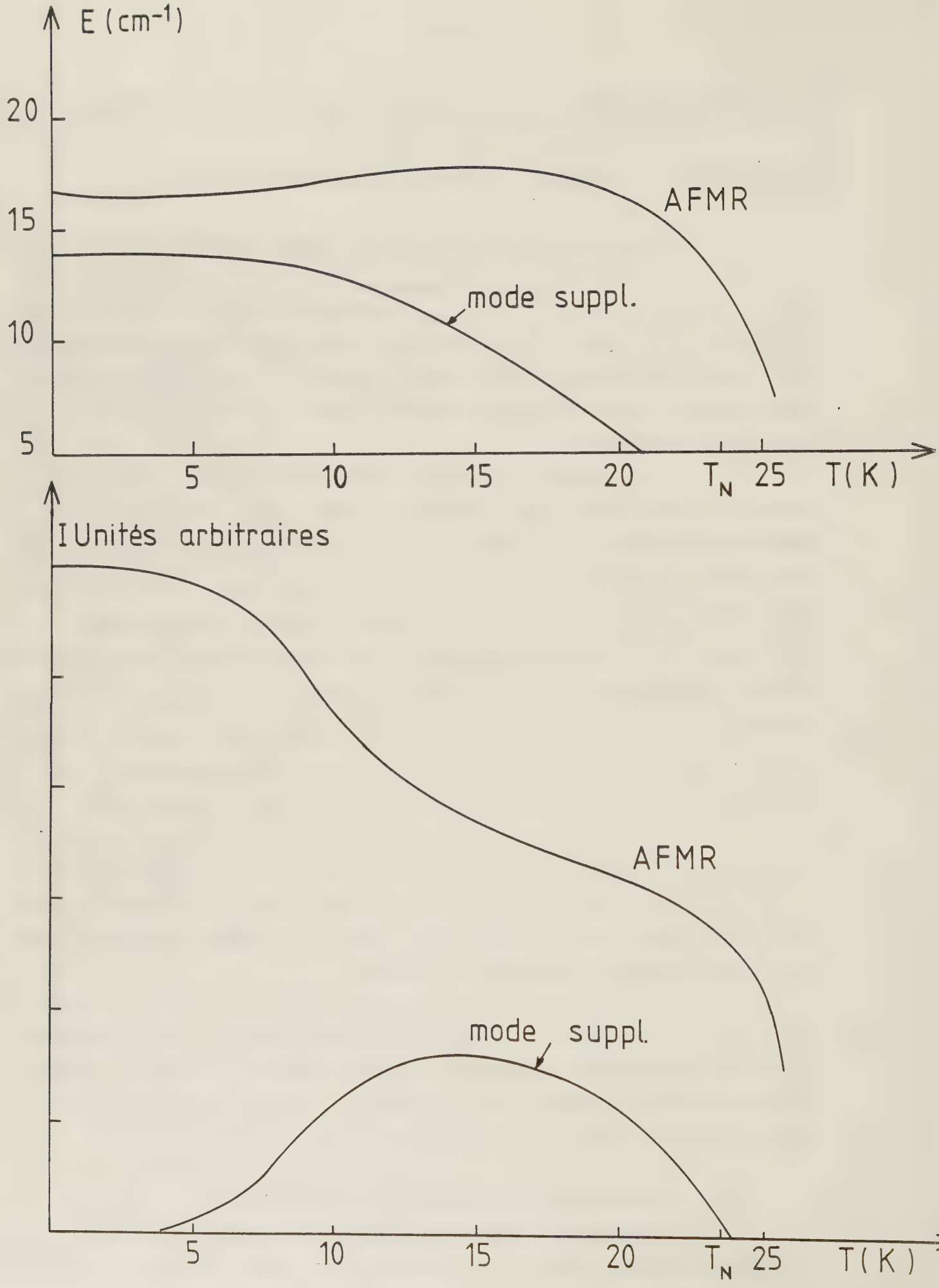


Figure 8: Energie et intensité des deux excitations basse énergie résultant d'un calcul de TDMF [Alben,12]. L'une peut être assimilée au mode résonnant AF, tandisque le mode supplémentaire a un caractère localisé.

tir d'environ 10 K. Nous proposons pour les températures au-delà de 10 K une description des excitations magnétiques par un modèle d'amas . Un modèle,donc, où la propriété de symétrie de translation du cristal n'est plus prise en compte. Ce modèle peut être défini comme suit (nous allons considérer uniquement le complexe de la figure 9) : l'ion central se trouve dans un "champ moléculaire" que nous allons appeler "champ d'amas " H_C. Ce champ est créé par ses 6 voisins d'une part (J_o^{aa}) et par un champ d'échange H_E créé par les ions des couches de fer adjacentes d'autre part (J_o^{ab}). Dans notre modèle, nous permettons la renormalisation de H_E avec la température :

$$H_E(T) = H_E(0) \cdot M(T) / M(0) . \qquad (13)$$

A basse température, l'amas se trouve dans son état fondamental où tous les voisins sont alignés dans l'état S = 1. L'excitation de l'amas correspond,comme avant,à un passage de l'ion central de l'état S = 1 à l'état S = 0 selon le schéma de niveaux (T = 0) de la figure 10.

A une température plus élevée, l'amas peut être de plus en plus excité, c'est-à-dire les voisins de l'ion central peuvent se trouver statistiquement dans un des états S = 1, S = 0, S = - 1.

L'énergie d'excitation de l'amas change selon l'environnement de l'ion central et peut être caractérisé par la somme des spins des voisins :

$$E_C = f\left(\sum_{i=1}^{6} S_i\right) = f(s) \qquad (14)$$

Ceci nous permet de dresser le schéma de niveaux de l'amas de la figure 11.

4.4.4.1. Calcul des énergies d'excitation d'un amas

Nous tentons de garder une certaine cohérence de notre modèle d'amas avec le modèle basse température de Keffer en définissant en analogie avec éq. 4.2,1 :

$$E_C = g_z \mu_B (H_C(H_C + 2 H_E))^{0,5} \qquad (15)$$

où nous définissons de façon analogue au chapitre 4.2.

$$g_z \mu_B H_C = D + (1/\eta - 1)(J_o^{aa} - J_o^{ab}).$$

Nous allons supposer par la suite que les variations de $g_z \mu_B H_C$ dues à l'environnement de l'ion central n'interviennent qu'à travers J_o^{aa} en pas discrets correspondants aux différentes valeurs de la somme $\sum_i S_i$, où l'indice i

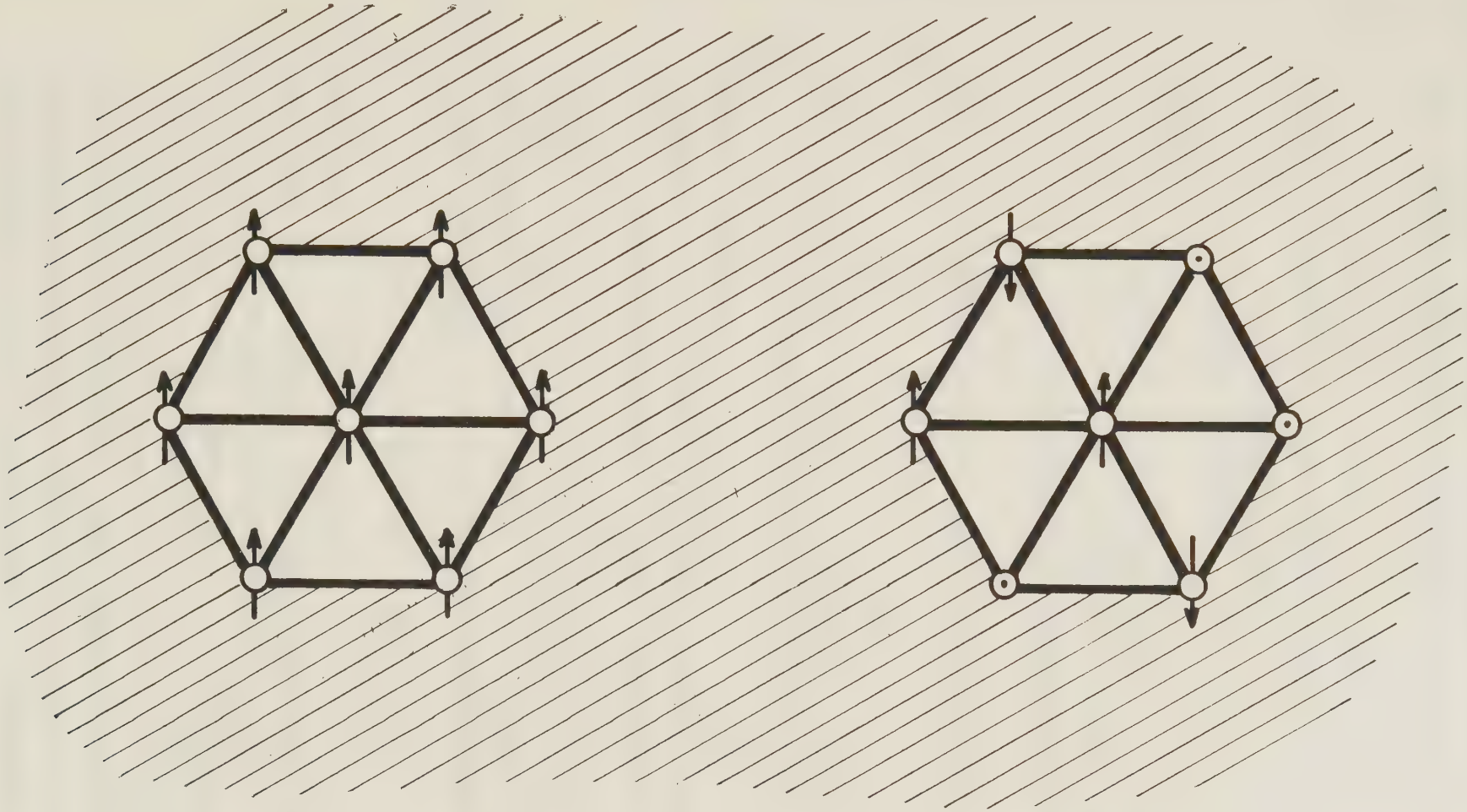


Figure 9: Deux exemples d'amas considérés dans ce chapitre. A gauche, l'amas est dans son état fondamental, à droite, il est dans un état d'activation quelconque. ↑ : S = 1, • : S = 0 et ↓ : S = -1.

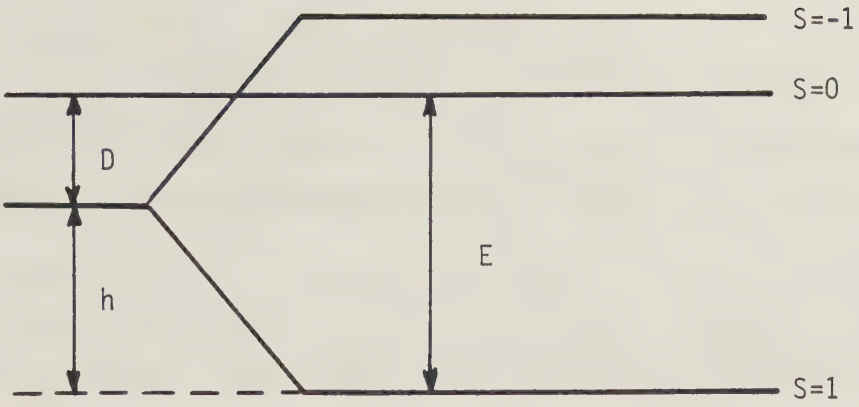


Figure 10: Le triplet fondamental à T=0 K. D=anisotropie cristalline, h=champ moléculaire et E= énergie du mode AF.

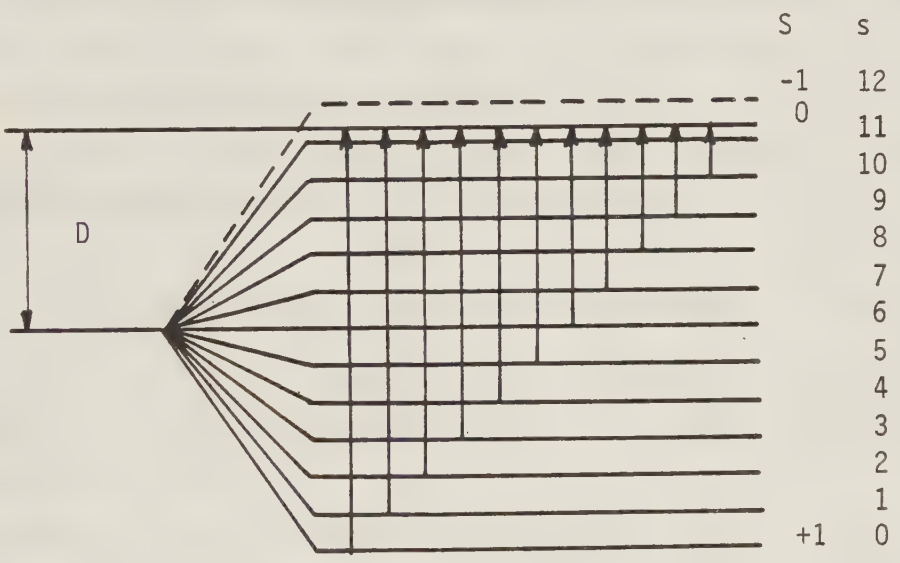


Figure 11: Schéma des niveaux d'amas $E_c(s)$.

se rapporte aux 6 voisins de l'ion central. Nous réécrivons (16) dans ce sens :

$$g_z \mu_B H_C = D + (1/\eta - 1) \cdot \left[- J_o^{ab} + J_o^{aa} (T = 0) / 6 \cdot \sum_{i=1}^{6} S_i \right] \quad (17)$$

A basse température, $\sum_i S_i$ vaut 6 et on retrouve l'énergie du mode AF comme avant. A une température plus élevée, $\sum_i S_i$ peut prendre 13 valeurs distinctes représentées par $3^6 = 729$ configurations possibles des six voisins. Les niveaux de l'amas sont dégénérés avec une multiplicité m(s) de chaque niveau laquelle s'exprime en fonction du nombre de voisins p, p = 6 dans notre cas, et le nombre de spins, d, passés à S =-1 :

$$m(s) = \sum_{d=0}^{int(S/2)} C_d^p \, C_{S-2d}^{p-d} = \sum_{d=0}^{int(S/2)} C_d^6 \, C_{S-2d}^{6-d} \quad (18)$$

Ceci nous permet de dresser le tableau suivant (tableau II)à la température T = 18 K ; M(T)/M(0) = 0,89 [Yelon et Birgeneau, 17].

s	m(s)	$g_z \mu_B H_C$	$E_C(s)$
		cm^{-1}	cm^{-1}
0	1	15,1	16,4
1	6	13,8	15,1
2	21	12,5	13,7
3	50	11,2	12,4
4	90	9,9	11,1
5	126	8,5	9,8
6	141	7,2	8,5
7	126	6,0	7,1
8	90	4,6	5,8
9	50	3,2	4,4
10	21	2,0	3,0
11	6	0,7	1,5

Tableau II: Niveaux d'énergie d'amas et leurs dégénérescences.-

N.B. Le niveau 12 mène à $H_C < 0$.

L'accord des niveaux d'énergie ainsi calculés avec les énergies mesurées n'est pas parfait :

i) - l'écart entre les niveaux calculés ($\sim$ 1,35) est un peu plus faible que celui obtenu par l'expérience : $1{,}5\,cm^{-1}$ en moyenne ;

ii) - les niveaux calculés ne coïncident pas avec les niveaux expérimentaux ;

iii) - on n'observe -tout au plus- que 5 des niveaux calculés.

Ce résultat était à prévoir : notre modèle, très simple, ne peut pas produire avec une bonne précision les niveaux d'énergie en ce qui concerne leurs valeurs absolues. Par contre, leur séparation devrait être trouvée en meilleur accord avec l'expérience. Ceci se vérifie à peu près. Le désaccord sur le troisième point, qui semble être le plus grave, pourrait éventuellement provenir d'une intensité des pics expérimentaux trop faible pour être observée. Des pics non résolus du côté haute énergie de la bande observée pourraient alors être la cause du pied anormalement étendu.

Nous pouvons clarifier cette question en calculant les intensités relatives des transitions dues aux niveaux d'amas.

4.4.4.2. Calcul des intensités relatives

Ce calcul part de l'hypothèse que les différents niveaux d'énergie de l'amas sont peuplés thermiquement. Leur intensité d'absorption I_s est proportionnelle à :

- l'énergie de ce niveau (transitions dipolaires),
- la population de ce niveau n(s) tenant compte de la dégénérescence m(s) :

$$I_s = E_c\, n(s) \qquad (19)$$

Le calcul des n(s) nécessite la détermination de l'énergie d'activation de chaque environnement générant l'énergie d'excitation E_c considérée.

Cette énergie d'activation de l'amas , E_A, sera déterminée en partant de l'hamiltonien de spin (3, 17) pour les six membres de l'amas en gardant uniquement le terme d'anisotropie cristalline et la partie anisotrope de l'échange entre proches voisins. On négligera l'interaction avec l'ion central et celle avec le reste du cristal (l'extérieur de l'amas).

$$E_A = E_{Ao} - D \sum_{i=1}^{6} (S_i^z)^2 - 2J/\eta \sum_{i=1}^{6} S_i^z S_{i+1}^z \; ; \; S_7^z = S_1^z \qquad (20)$$

où E_{Ao} représente l'énergie de l'état fondamental (tous les spins à S = + 1).

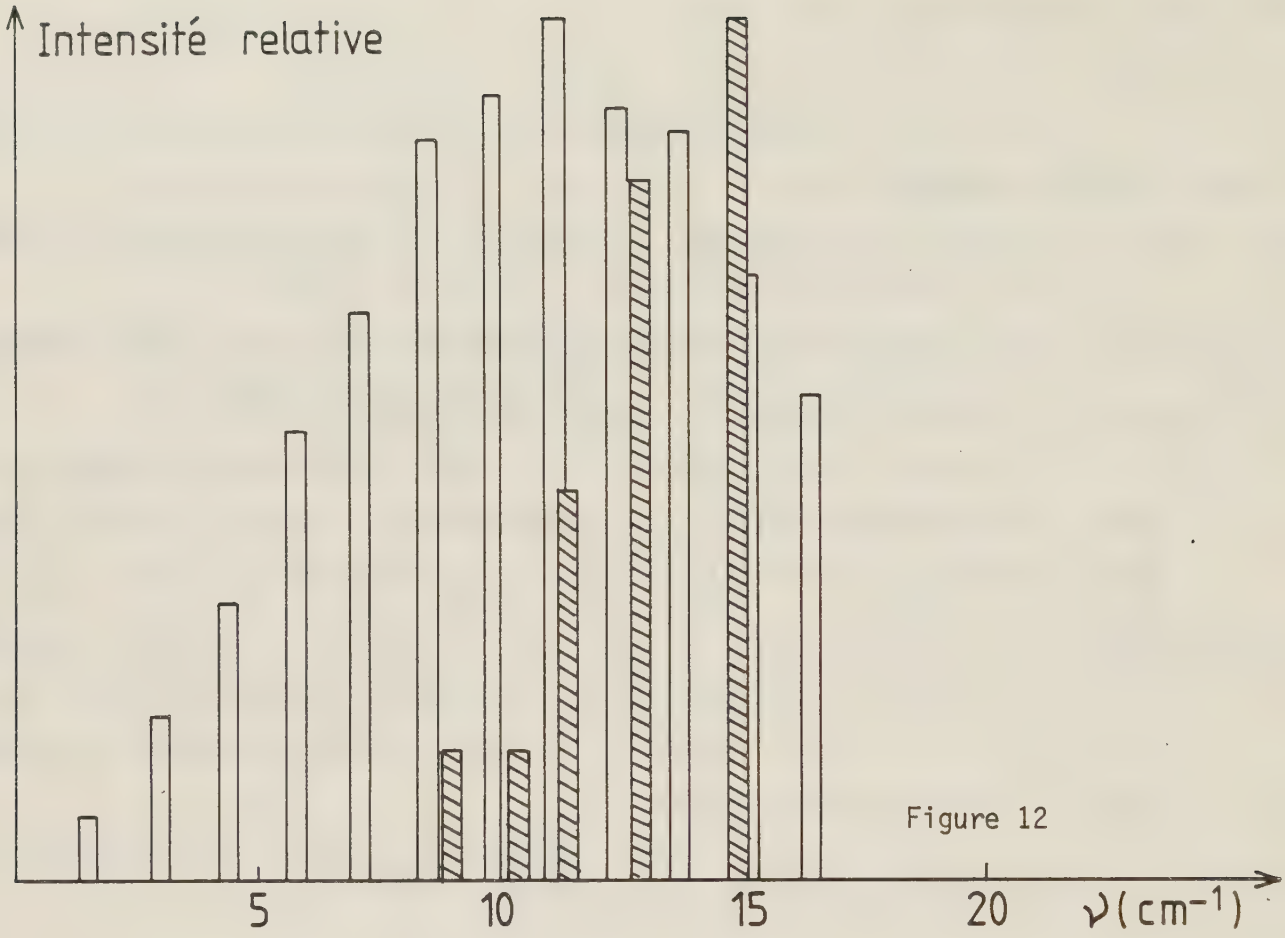


Figure 12

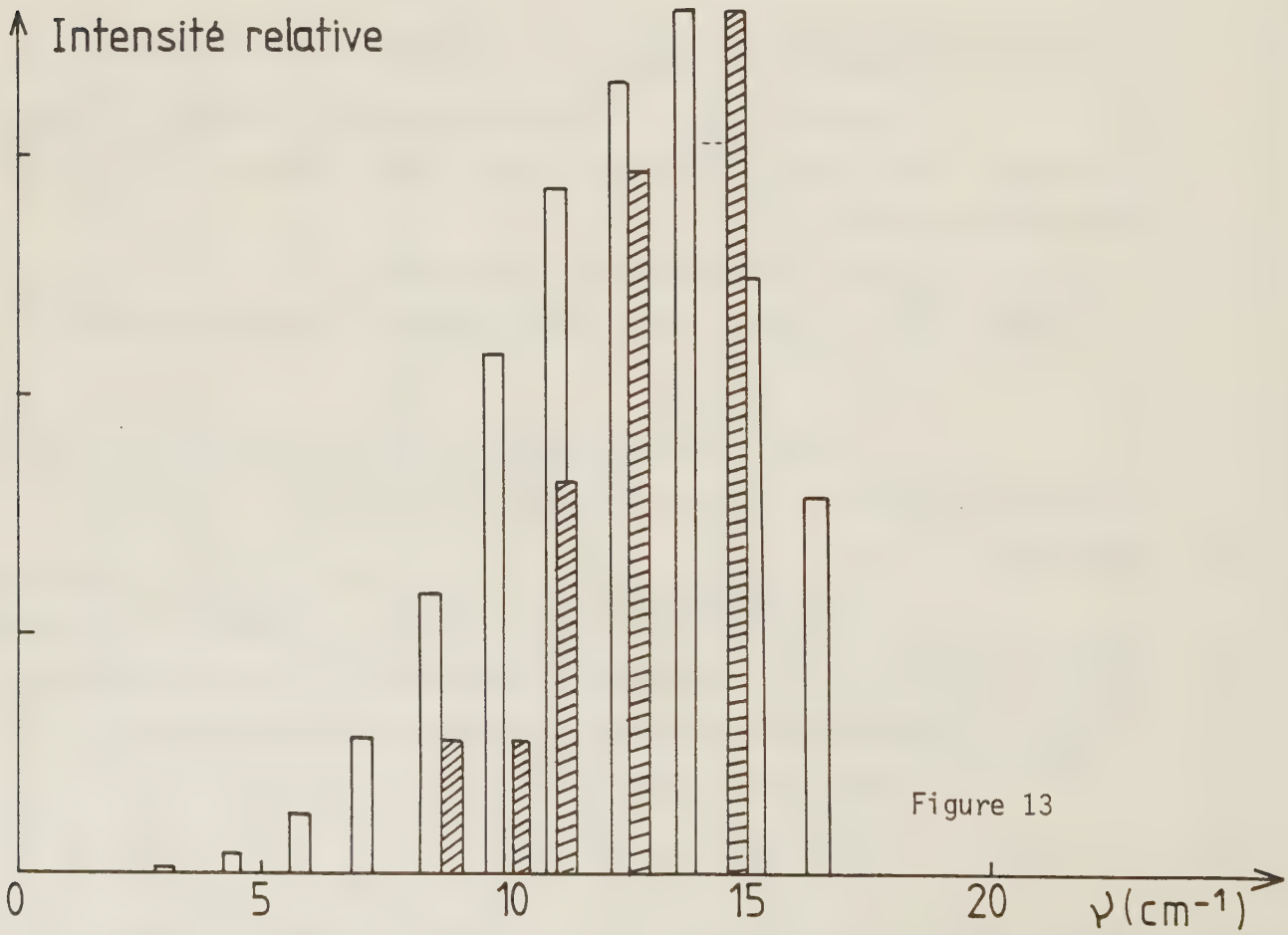


Figure 13

Figures 12 et 13: Fréquences et intensités calculées tenant compte de l'anisotropie d'échange totale (fig.12) et seulement de l'anisotropie en excès (fig.13). Les colonnes hachurées présentent les résultats des mesures.

$$E_{Ao} = -6D - 12J/\eta \qquad (21)$$

Pour une température T donnée, on trouve la population thermique de chaque configuration q ($q = 0, \ldots 729$) :

$$n_q = \exp(-E_A / kT) \qquad (22)$$

La contribution de chaque n_q à la dégénérescence n(s) d'un niveau d'amas donné s'obtient par cumul des n_q à valeur de s constante :

$$n(s) = \sum_q n_q \, \delta(s_q - s) \qquad (23)$$

Le résultat d'un tel calcul pour T = 18 K, utilisant les paramètres de l'hamiltonien de spin appropriés ($D = 6{,}8\ cm^{-1}$, $J = 2{,}3\ cm^{-1}$, $\eta = 0{,}78$) et les énergies d'excitation de l'amas E_C du tableau II peut se résumer dans le tableau suivant (tableau III) :

s	n(s)	E_c	Intensité relative
0	0,34	16,4	0,56
1	0,46	15,1	0,70
2	0,63	13,7	0,87
3	0,72	12,4	0,90
4	0,89	11,1	1,00
5	0,92	9,8	0,91
6	1,00	8,5	0,86
7	0,92	7,1	0,66
8	0,89	5,8	0,52
9	0,72	4,4	0,32
10	0,63	3,0	0,19
11	0,46	1,5	0,07
12	-	-	-

Tableau III : Intensités relatives des excitations d'amas selon équations 20-23.

La figure 12 donne le même résultat sous forme d'un histogramme comparé avec les données expérimentales.

Globalement, nos calculs reproduisent la bonne variation de l'intensité avec l'énergie d'excitation, mais l'accord laisse à désirer en ce qui concerne les détails.

Le maximum d'intensité n'est pas à la bonne place et les flancs de la distribution de l'intensité ne sont pas assez raides.

L'accord peut être amélioré, toutefois, en tenant compte de l'environnement du cluster, caractérisé par un champ moyen proportionnel à <S> et en ne tenant compte que de l'énergie d'anisotropie en excès de l'énergie d'échange isotrope :

$$E'_A = E'_{Ao} - D \sum_i (S_i^z)^2 - (\frac{1}{\eta} - 1).2.J \sum_i [S_i S_{i+1} + S_i <S>] . \qquad (24)$$

L'histogramme de la figure 13 montre les intensités relatives issues d'un tel calcul. Les intensités relatives mesurées, portées sur la même figure, permettent de constater l'amélioration très nette de l'accord entre ce deuxième modèle et les données expérimentales obtenues à 18 K par rapport au modèle précédent.

4.5. CONCLUSION

Notre étude par absorption IRL des modes AF et FM sous champ magnétique (0 - 3,5 T) et en température (1,4 - 18 K) a contribué à la connaissance du système magnétique $FeCl_2$. Ces contributions ont à la fois un caractère quantitatif et qualitatif :

- établissement d'un jeu cohérent de paramètres de l'hamiltonien du système dans la limite des incertitudes de chacun de ces paramètres ;
- mise en évidence de l'apparition d'excitations de plus en plus localisées au-dessus d'une température de 7 K. Dans la gamme de températures entre 7 K et 10 K, où il y a coexistence du mode AF avec une excitation localisée, la théorie de champs moléculaires dépendants du temps d'Alben [12] décrit bien le spectre observé. Elle est cependant incapable de rendre compte de la forte structure de la bande d'absorption à plus haute température. Le modèle d'amas que nous proposons peut donner une description plus adéquate à des températures au-dessus de 10 K. Nous trouvons un bon accord entre notre modèle et nos mesures à 18 K. Cet accord n'est toutefois obtenu que par une pondération de l'interaction d'échange par un facteur $(1/\eta - 1)$, identique à celle pratiquée dans les modèles à température nulle. Une telle pondération signifie que ce n'est que l'excédent anisotrope de l'énergie d'échange qui contribue à l'énergie d'excitation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4

[1] M.K. WILKINSON, J.W. CABLE, E.O. WOLLAN et W.C. KOEHLER
Phys. Rev., 113, N° 2, 497-507 (1959).

[2] J. LANDAU
Phys. Z. (URS), 4, 675 (1933).

[3] F. KEFFER
Handbuch der Physik, XVIII/2. Springer New York (1966) (H.P.J. Wijn, Ed).

[4] D. PETITGRAND et P. MEYER
J. Phys., 37, 1417-1422 (1976).

[5] R.J. BIRGENEAU, W.B. YELON, E. COHEN et J. MAKOVSKY
Phys. Rev. B, 5, N° 7, 2607-2115 (1972).

[6] P. CARRARA
Thèse, Orsay (1968).

[7] Y. BERTRAND, A.R. FERT et J. GELARD
J. Phys., 35, 385-391 (1974).

[8] C. VETTIER
Thèse, Grenoble (1975).

[9] J.A. NASSER
J. Phys. Chem. Sol., 34, 2247-2256 (1973).

[10] D. PETITGRAND
Thèse, Orsay (1978).

[11] I.S. JACOBS, S. ROBERTS et P.E. LAWRENCE
J. Appl. Phys., 36, 1197-1198 (1965).

[12] R. ALBEN
J. Phys. Soc. Japan, 26, N° 2, 261-278 (1969).

[13] A.R. FERT, J. LEOTIN, J.C. OUSSET, P. CARRARA et S. ASKENAZY
Sol. St. Comm., 18, N° 3, 327-329 (1976).

[14] J.F. DILLON Jr, E. YI CHEN et H.J. GUGGENHEIM
S.S. Comm., 16, 371-374 (1975).

[15] J.F. DILLON Jr, E. YI CHEN, H.J. GUGGENHEIM et R. ALBEN
Phys. Rev. B, 15, N° 3, 1422-1426 (1977).

[16] F. KEFFER et C. KITTEL
Phys. Rev., 85, N° 2, 329-337 (1952).

[17] W.B. YELON et R.J. BIRGENEAU
Phys. Rev. B, 5, N° 7, 2615-2621 (1972).

[18] W.B. YELON et C. VETTIER
J. Phys. C : Sol. St. Phys., 8, 2760 (1975).

ETUDE DES EFFETS DE DESORDRE SUBSTITUTIONNEL DANS LE SYSTEME $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$

5.1. Introduction

5.2. Caractérisation de la composition et de l'homogénéité des échantillons

5.2.1. Dosage chimique des échantillons

5.2.2. Etude des échantillons par diffusion des rayons X aux petits angles

5.2.3. Etude des échantillons à l'aide de la microsonde à balayage (CAMEBAX)

5.3. Résultats des expériences dans l'IRL

5.3.1. Les effets de la dilution sur le mode résonnant antiferromagnétique

5.3.2. L'influence de la dilution sur le champ seuil H_s

5.3.3. Discussion et tentative d'une interprétation qualitative

5.3.4. Conclusion

Références bibliographiques

CHAPITRE 5

ETUDE DES EFFETS DE DESORDRE SUBSTITUTIONNEL DANS LE SYSTEME $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$

5.1. INTRODUCTION

Les effets du désordre introduit dans le système $FeCl_2$ par des températures supérieures à environ $T_n/2$, notamment la disparition d'une excitation collective au bénéfice de l'apparition d'excitations plus ou moins localisées que nous avons mis en évidence au chapitre précédent, ont quelque similitude avec les effets de désordre créés par la substitution progressive des ions Fe^{2+} par des ions non magnétiques. Nous allons donc compléter notre étude des effets du désordre thermique par celle du désordre substitutionnel du système $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ pour des valeurs de x allant de 0 à 0,98 et, ceci, toujours par des méthodes d'absorption dans l'infrarouge lointain. Les expériences mettent en évidence aussi bien la variation de la position du pic d'absorption que celle de la forme de la bande d'absorption à basse température. Pour certaines valeurs de x, nous avons également entrepris des mesures en température et en champ magnétique. Plus spécialement, une expérience déterminant le champ seuil du composé mixte (x = 0,16) permettra de mettre en évidence la dépendance de l'échange interplans de la dilution.

La dilution d'un composé comme $FeCl_2$ par un composé isomorphe pose en général les problèmes suivants :

- pureté des composés constituant le mélange de base,
- détermination de la valeur de x,
- homogénéité de la solution solide obtenue.

C'est pour clarifier ces questions que nous avons soumis nos échantillons à des examens par des méthodes diverses mises à notre disposition :

- dosage chimique (entrepris par des services d'analyse du CEA et du CNRS),
- mesures de la diffusion des rayons X aux petits angles,

Elément recherché	Concentration ppm
Ag	< 5
Al	35
B	< 20
Ca	< 50
Cd	< 5
Co	35
Cr	< 10
Cu	30
Mg	30
Mn	1300
Mo	< 30
Na	70
Ni	< 10
Pb	< 10
Si	1400
Ti	< 5
V	< 10
Zn	< 100
Zr	< 50

Tableau I : Résultat de l'analyse semi-quantitative du monocristal de $FeCl_2$ utilisé dans notre étude.

- clichés aux rayons X sur monocristal orienté,
- étude par microsonde à balayage (CAMEBAX).

5.2. CARACTERISATION DE LA COMPOSITION ET DE L'HOMOGENEITE DES ECHANTILLONS

5.2.1. Dosage chimique des échantillons

Tous les échantillons du type $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ ont été fabriqués par M.S. Legrand du C.E.A. : les détails de la méthode de fabrication se trouvent en [1]. Des échantillons de $FeCl_2$ pur ont été soumis à une analyse semi-quantitative par les services de chimie analytique appliquée du C.E.A.. Le résultat de cette analyse (tableau I) montre un taux d'impuretés assez bas, excepté les éléments Mn et Si. La forte teneur en Si n'est cependant qu'un artifice, puisque les échantillons, très hygroscopiques, ont été scellés sous vide dans des ampoules de pyrex en vue de leur transport. Nous supposons que l'échantillon a pu être contaminé par l'enveloppe en verre. Reste le manganèse comme seule impureté présente en quantité appréciable. Selon les formules (12), (13) et (14) du chapitre 3, la présence du taux de Mn constaté donne lieu à la présence de :

- $4{,}9.10^{-18}$ ions de Mn^{2+} isolés/mole,
- $1{,}4.10^{-17}$ paire d'ions de Mn^{2+}/mole,
- $2{,}1.10^{-26}$ de triades de Mn^{2+}/mole (toutes sortes confondues).

A ce taux, nous pouvons sûrement négliger une éventuelle influence des ions de Mn^{2+} sur les propriétés du mode AF. Le diagramme de phase du système $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ (fig 1) montre l'écart entre liquidus et solidus dû aux points de fusion assez différents des deux composés purs. Il faut donc s'attendre à une variation de x sur la longueur du monocristal de la solution solide. Le dosage de deux échantillons provenant du haut et du bas de la même carotte contenant en moyenne environ 85 % de fer montrait une variation relative de concentration $\Delta x/x$ = environ 7 % sur la longueur de la carotte. Il est donc important de doser les échantillons effectivement utilisés dans les expériences d'absorption IRL. Ainsi avons-nous étudié des échantillons dont les dosages subséquents par le service de micro-analyse du CNRS donnaient des valeurs de x de :

- 0
- 0,04 ± 0,002
- 0,16 ± 0,02
- 0,36 ± 0,005
- 0,70 ± 0,002
- 0,98 ± 0,001

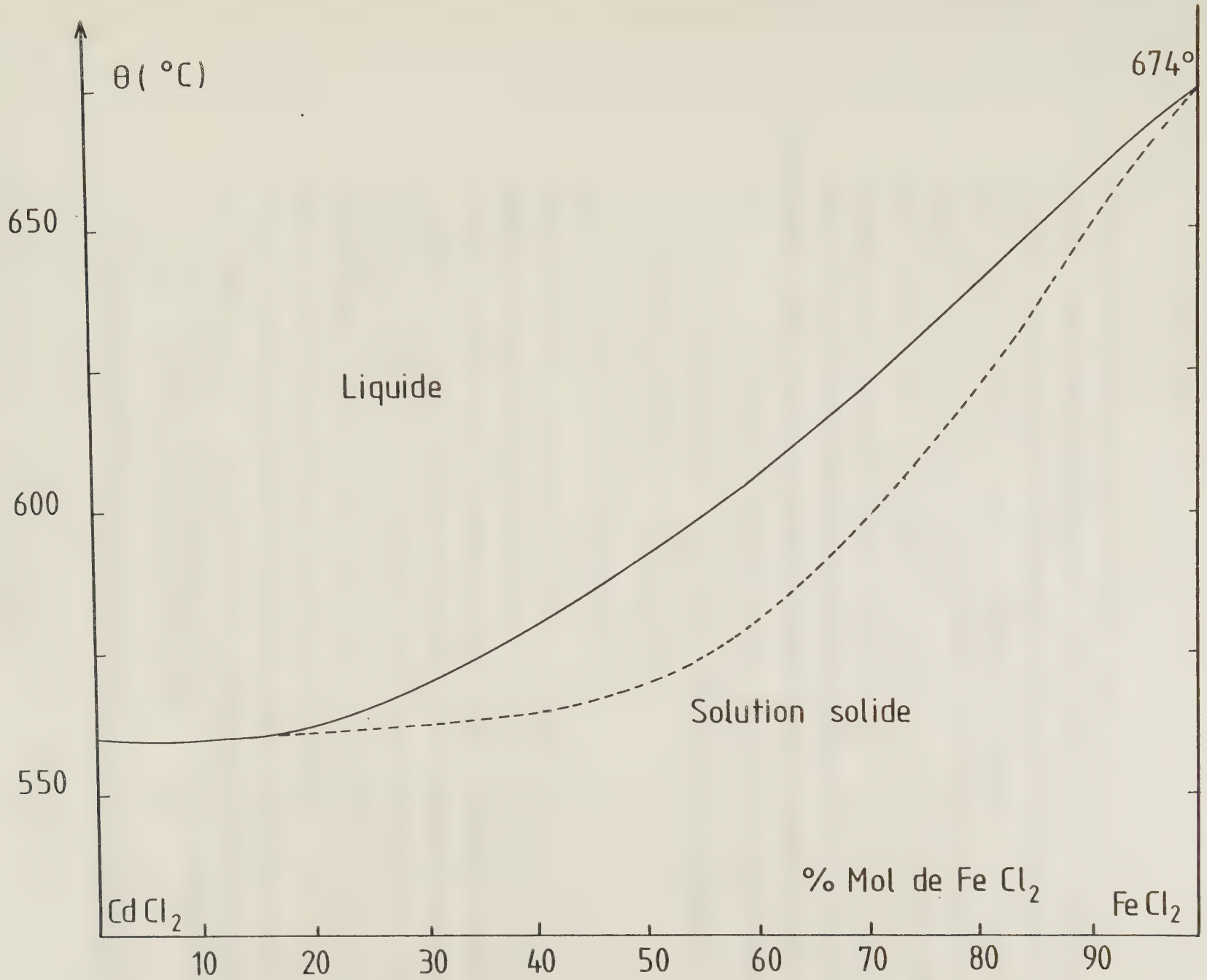


Figure 1: Le diagramme de phase du système $CdC\ell_2$:$FeC\ell_2$

5.2.2. Etude des échantillons par diffusion des rayons X aux petits angles

Cette technique consiste à mesurer la répartition d'intensité diffusée dans les environs proches du faisceau incident. Elle permet de détecter des inhomogénéités de petite taille dans une solution solide telle que notre système $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$, d'où l'intérêt que nous lui portons.

L'appareillage, prêté par E. Dartyge, nous a permis d'explorer l'espace réciproque autour du pic central dans une plage de distances de l'origine du réseau réciproque entre 4.10^{-2} $\AA^{-1}$ et $8{,}5.10^{-2}$ $\AA^{-1}$. Le rayonnement utilisé correspondait à la raie Kα du molybdène.

Suivant la théorie de la diffusion aux très petits angles autour du pic central [Guinier, 2], tout petit objet dont la taille est comparable à 1/s (s est la distance de l'origine du réseau réciproque, $s = 2.\sin\theta/\lambda$) devrait provoquer une structuration de l'intensité diffusée. Or, nos expériences de diffusion sur des lamelles (ép. 0,15 mm) provenant du même monocristal ayant servi dans les expériences d'absorption IRL montrent un fond de diffusion pratiquement plat entre $s = 4.10^{-2}$ $\AA^{-1}$ et $s = 8{,}5.10^{-2}$ $\AA^{-1}$. Nous avons ainsi étudié des échantillons caractérisés par des valeurs de x de $0{,}4.10^{-2}$ et 0,16. La figure 2 montre les résultats obtenus avec une indication des incertitudes par les lignes pointillées. Ces incertitudes sont principalement dues au fait que l'intensité parasite diffusée par l'appareillage sans l'échantillon devient très importante en approchant s = 0. Pour atteindre la diffusion propre à l'échantillon, on est obligé de retrancher cette diffusion parasite L'intensité diffusée par l'échantillon étant petite, cette différence est donc entâchée de grandes incertitudes relatives.

L'échantillon du produit pur (x = 0) montre déjà une faible intensité de diffusion causée par l'agitation thermique et d'une façon négligeable par les défauts ponctuels présents dans l'échantillon (c.f le résultat de l'analyse semi-quantitative). On observe une légère augmentation du fond de diffusion en approchant s = 0 qui provient de la proximité du pic central à l'origine du réseau réciproque.

La méthode de la diffusion aux petits angles peut nous fournir des renseignements supplémentaires par la comparaison des intensités diffusées théoriques et expérimentales : l'intensité diffusée en dehors du pic central, mise

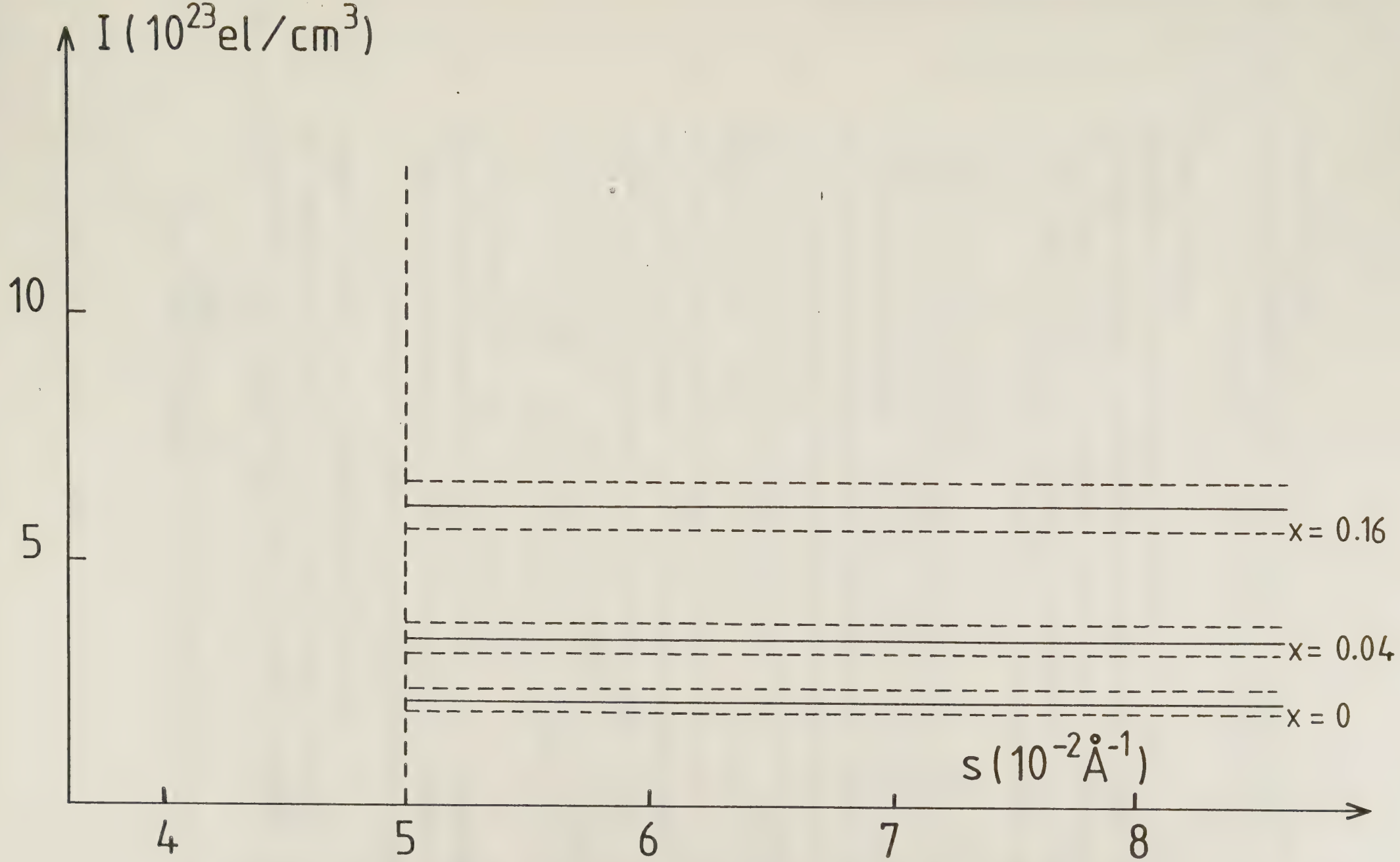


Figure 2: Intensité diffusée en fonction de la distance de l'origine du réseau réciproque s pour différentes concentrations de Cd^{2+}.

à part l'agitation thermique des atomes diffuseurs, provient du remplacement d'un atome A de facteur de diffusion f_A par un atome B de facteur de diffusion f_B dans des proportions respectives 1 - x et x

$$I_L = x.(1-x).(f_{Fe} - f_{Cd})^2 \text{ électron/maille} \qquad (1)$$

Le tableau suivant (II) permet de comparer l'intensité diffusée mesurée I_D à celle obtenue par (1) I_L en fonction de x.

x	I_D	I_L	$I_D(x) - I_D(0)$
	10^{23}él. cm^{-3}		
0	2,1 ± 0,25	-	-
0,04	3,4 ± 0,25	2,6	1,3
0,16	6,1 ± 0,5	10	4

Tableau II : Comparaison de l'intensité du fond de Laue théorique I_L avec l'intensité diffusée corrigée.

On remarque que l'intensité mesurée corrigée $I_D(x) - I_D(0)$ est inférieure à la valeur prévue par (1). Deux causes peuvent diminuer l'intensité diffusée :

i) la présence d'une surstructure des atomes du type B (Cd) qui créera de nouvelles taches de Bragg tout en diminuant l'intensité diffuse. Or, les clichés de rayons X que nous avons obtenus à l'aide d'un échantillon monocristallin orienté ne donnent aucune indication d'une telle surstructure ;

ii) si les atomes B, qui viennent se substituer aux atomes A, sont de taille différente, le réseau accepteur se trouve localement distordu. Cette distortion -un autre type de distorsion bien connu est dû à l'agitation thermique- peut augmenter ou diminuer le fond de Laue I_L selon le signe des déplacements des atomes diffuseurs de leurs positions d'équilibre [Borie, 3, 4 ; Huang, 5 ; Houska et Averbach, 6]. Ces dernières théories diffèrent principalement par les approximations utilisées pour évaluer les différents termes apparaissant dans la double somme donnant l'intensité diffusée :

$$I = \sum_{m,n} f_m f_n^* \exp\{i \vec{K} (\vec{R}_m - \vec{R}_n)\} \qquad (2)$$

où les f sont les facteurs de diffusion atomiques de chaque atome d'espèce A ou B, $\frac{\lambda}{2\pi} . \vec{K}$ la différence entre le vecteur d'onde incident et celui de l'onde diffusée et les $R_{m,n}$, les vecteurs des positions des atomes. Les auteurs cités ne tiennent pas compte de la taille finie du cristal. Cependant, une adaptation de la théorie à ce cas est relativement aisée [Keating, 7 ; Dartyge, 8 ; Meyer, 9].

Dans la notation de Keating, on décrit la variation du fond de Laue théorique I_L par la présence de distortions en définissant un facteur de réduction :

$$\frac{I_D}{I_L} \underset{s \to 0}{=} \left(1 - \frac{4\pi\sigma_B}{C_A v_o} . \frac{C_A f_A + C_B f_B}{f_B - f_A}\right) \qquad (3)$$

où σ_A est une mesure de la "force" du centre de distorsion et v_o un volume représentatif pour le volume atomique du réseau non perturbé. $4\pi\sigma_B/v_o$ peut être compris comme la variation relative du volume atomique lors de l'introduction d'un atome B dans le réseau. L'expression (3) a été destinée à décrire les effets de désordre dans les alliages métalliques isotropes. Elle n'est sûrement pas applicable en toute rigueur à la solution solide $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ de symétrie cristalline bien plus basse. Néanmoins, nous pensons qu'elle devrait donner pour le moins un renseignement qualitatif en ce qui concerne la diminution du fond de Laue observée expérimentalement. Nous introduisons dans ce but la concentration de Cd et remplaçons la variation du volume atomique par celle du volume de la maille élémentaire quand on passe de $FeCl_2$ à $CdCl_2$:

$$\frac{I_D}{I_L} \underset{s \to 0}{=} \left(1 - \frac{\Delta v}{(1-x)v} . \frac{(1-x) F_{Fe} + x.F_{Cd}}{F_{Cd} - F_{Fe}}\right)^2 \qquad (4)$$

Le rapport de l'intensité diffusée sur l'intensité du fond de Laue théorique (1), I_D/I_L, dans le cas où un atome d'espèce B vient se substituer à un atome A du réseau dépend donc de la variation relative du volume de la maille élémentaire $\Delta v/v$ et de la différence des facteurs de diffusion atomique des deux espèces d'atomes. La distorsion peut donc induire une augmentation ou une diminution du fond de Laue. Utilisant les paramètres cristallins de $FeCl_2$ et de $CdCl_2$ [Wyckhoff, 10] :

- $FeCl_2$ $a_{rhomboédrique} = 6{,}2$ Å , $\alpha = 33°33'$
- $CdCl_2$ $a_{rhomboédrique} = 6{,}23$ Å , $\alpha = 36°02'$

nous obtenons : $\Delta v/v = 0,15$. (4) nous donne alors les facteurs de réduction du fond de Laue en fonction de la dilution x :

- I_D/I_L (0,04) = 0,65
- I_D/I_L (0,16) = 0,56

Ces facteurs de réduction se trouvent en bon accord avec les intensités trouvées expérimentalement.

L'étude de nos échantillons aux rayons X -petits angles et grands angles- nous a donc permis d'exclure la présence d'ordre à courte distance (agrégats de quelques Cd) et à grande distance (surstructure éventuellement formée par les Cd) et de mettre en évidence par la même méthode de distortion que subit le réseau de $FeCl_2$ lors de l'introduction des ions de Cd.

Pour pouvoir conclure à une homogénéité suffisante de nos échantillons, il nous reste à explorer la possibilité de gros amas, voire de la segrégation, des Cd dans nos cristaux. Ceci est le but du paragraphe suivant.

5.2.3. Etude des échantillons $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ à l'aide de la microsonde à balayage (CAMEBAX)

Cet appareil est installé au laboratoire de Physique des Solides de l'Université de Paris-Sud. Grâce à un balayage automatique du faisceau d'électrons, il permet de produire, en supplément de l'analyse ponctuelle habituelle de la microsonde, des images X de la surface d'un échantillon ainsi que des images de microscope électronique à balayage. En fonctionnement "microsonde", le volume analysé est de l'ordre de 1 μ^3, la profondeur de pénétration étant d'environ 1 μ. Dans le cas d'échantillons isolants comme les nôtres, il faut assurer une bonne évacuation des charges apportées par les électrons du faisceau d'excitation. Pour ceci, il suffit de couvrir les échantillons d'une couche très mince de carbone amorphe obtenue par évaporation sous vide.

Nous avons étudié l'homogénéité de la solution solide $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ en surface de plaquettes provenant des mêmes carottes ayant fourni les échantillons étudiés par absorption IRL, soit à des concentrations x de :

- x = 0
- x = 0,04
- x = 0,16
- x = 0,36

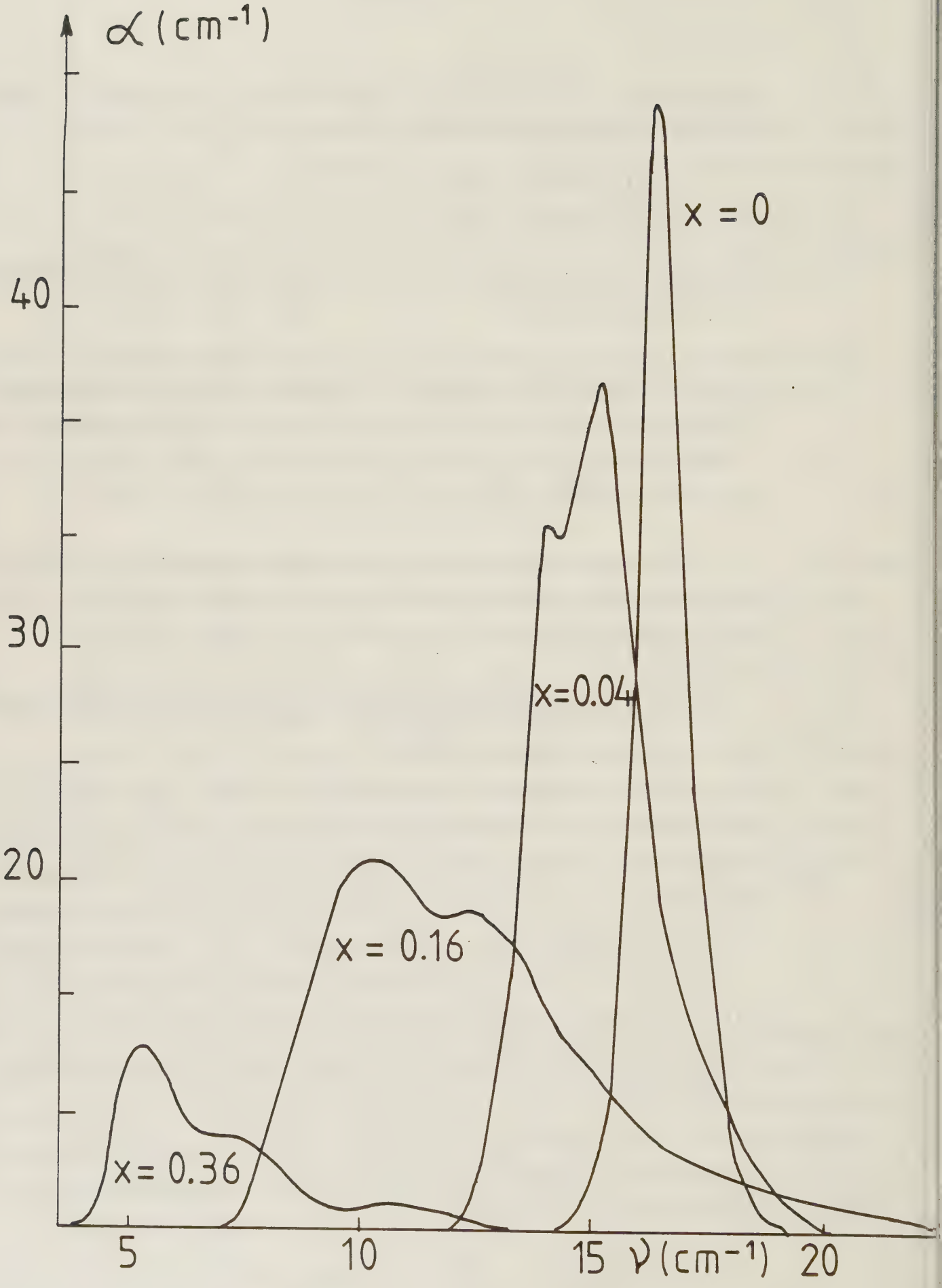


Figure 3: Le mode AF à différentes concentrations x de Cd^{2+}

Au premier abord, l'homogénéité des échantillons caractérisés par une valeur de $x > 0,04$ ne semble pas très bonne. Mais une inspection par binoculaire optique et en mode microscope à balayage montre que les inhomogénéités constatées proviennent de formations dendritiques s'élevant au-dessus de la surface. Le dosage par microsonde de ces endroits les montre riches en Cd et révèle un déficit de Cl très marqué. Puisque les parties de surface ne comportant pas ce type de défaut sont bien homogènes, nous pensons que l'apparition de dendrites est liée aux réactions chimiques de la surface fraîchement clivée avec l'air ambiant lors de la préparation qui durait environ 10 minutes. Le manque de chlore dans ces dendrites indique aussi qu'il ne s'agit ici plus du composé initial, mais vraisemblablement d'un produit d'hydrolyse. La fragilité chimique de la surface semble augmenter avec le taux de Cd.

On peut donc conclure à une bonne homogénéité de nos échantillons en volume. L'inhomogénéité constatée en surface est à attribuer à des réactions chimiques de celle-ci avec l'humidité de l'air pendant le temps de préparation. Les résultats de mesure par absorption d'IRL, méthode mettant en jeu tout le volume de l'échantillon, ne seront donc peu ou même pas du tout affectés par la présence de ces dentrites.

5.3. RESULTATS DES EXPERIENCES DANS L'IRL

5.3.1. Les effets de la dilution sur le mode résonnant antiferromagnétique

Nous avons mesuré les spectres basse énergie (5 - 20 cm^{-1}) des échantillons de $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ pour des valeurs de x de 0,04, 0,16, 0,36, 0,7 et 0,98. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser particulièrement aux effets visibles des taux de dilution inférieurs à la limite de percolation, $x_p \approx 0,65$ dans un réseau triangulaire [Sykes et Essam, 11]. La figure 3 montre les effets les plus notables de la dilution :

- le déplacement de la fréquence du mode résonnant vers les basses énergies ;
- le changement de la forme de la raie.

La figure 4 compare les déplacements relatifs E(x)/E(0) obtenus par nous (diluant Cd^{2+}), Hayest et al. [12] (Mg^{2+}), et Bertand et al. [13] (Mn^{2+}). Sur cette figure, on constate la forte similitude de comportement des systèmes $Fe_{1-x}CdCl_2$ et $Fe_{1-x}Mn_xCl_2$ et le comportement très différent du système dilué par Mg^{2+}. Les pentes initiales d(lnE) / dx sont de - 1,8 et -0,6 respectivement. Un point commun, par contre, dans les trois cas : la pente initiale s'atténue pour des valeurs croissantes de x, assez fortement dans le

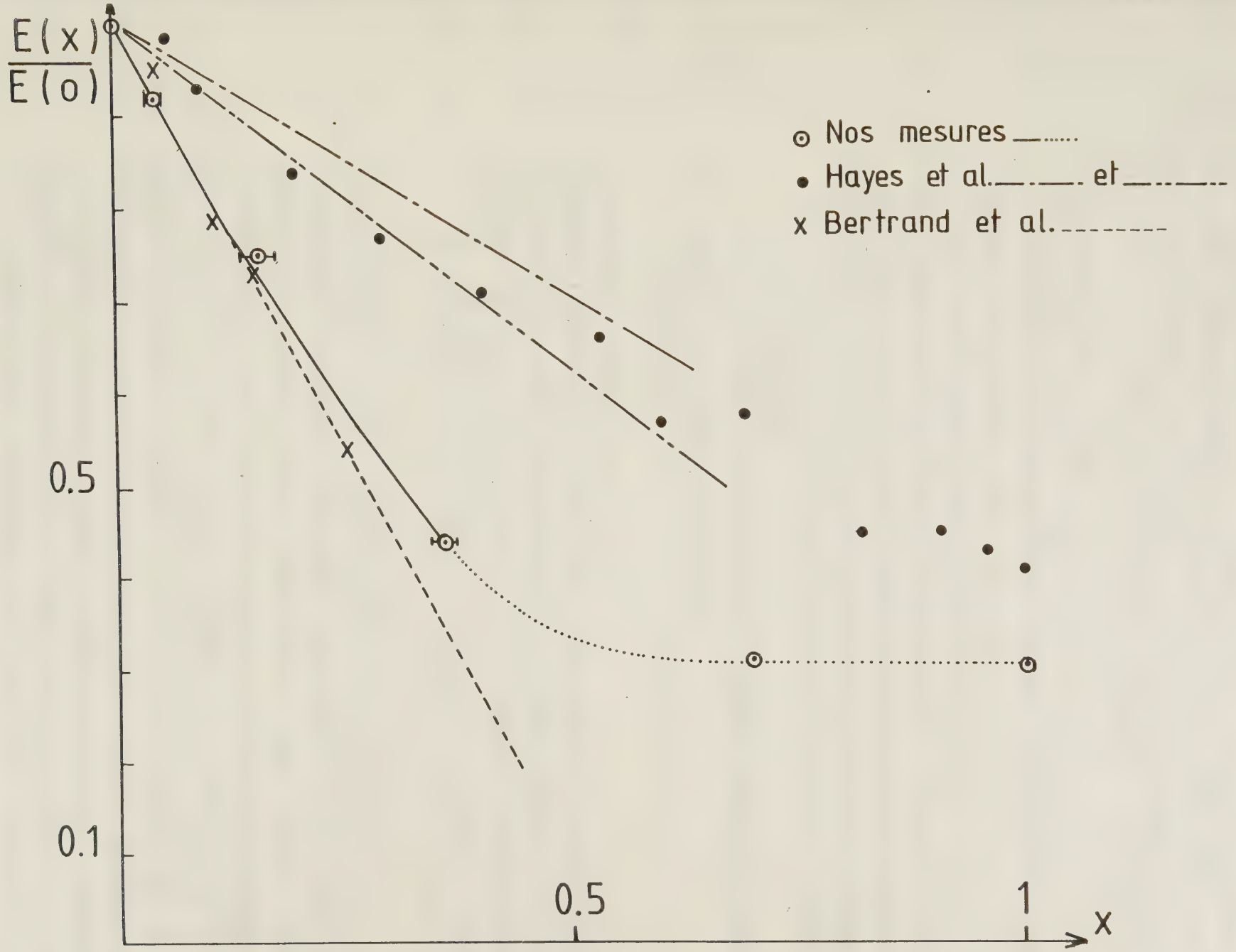


Figure 4: Variation de l'énergie du mode AF en fonction de la concentration x du diluant.
Les diluants sont: ⊙:Cd^{2+}, ×:Mn^{2+} et •:Mg^{2+}.

cas des diluants Cd et Mn et plus faiblement dans le cas de Mg. D'autre part, le profil du mode AF change avec x croissant : la largeur à mi-hauteur augmente de 1 cm^{-1} à x = 0 jusqu'à 5,5 cm^{-1} à x = 0,16. A la concentration de x = 0,36, la raie s'est affinée de nouveau et ressemble aux spectres obtenus pour des valeurs de x proches de 1 (c.f. chapitre 3.3.). Cet élargissement est accompagné par l'apparition d'un deuxième pic aux concentrations de x = 0,04 et x = 0,16. Ce deuxième pic a également été observé dans le système $Fe_{1-x}Mg_xCl_2$ [12] et semblerait correspondre à un magnon localisé prévu par certaines théories [Fujiwara, 14 ; Hayes et al., 12].

5.3.2. Influence de la dilution sur le champ seuil H_s

L'observation de la diffusion critique liée à la présence de la phase mixte offre un moyen simple d'atteindre par la valeur du champ seuil H_s le paramètre d'échange interplans (c.f. chapitre 4.1.4.) sous l'hypothèse que le facteur g ne change pas avec la dilution. Cette hypothèse est assez bien vérifiée par les études de Bertrand et al. [13] du système $Fe_{1-x}Mn_xCl_2$.

Nous avons déterminé par la méthode de diffusion critique le champ seuil pour x = 0,16 : $H_s(0,16) = (0,85 \pm 0,02)T$. Cette valeur de H_s correspond à une valeur du paramètre d'échange interplans :

$$J_o^{ab} \ (x = 0,16) \ = \ (1,2 \pm 0,1) \ cm^{-1}$$

ce qui fait une variation relative de ce paramètre de 20 % par rapport à sa valeur pour x = 0.

5.3.3. Discussion et tentative d'une interprétation qualitative

Les théories proposées pour décrire les excitations magnétiques dans un système dilué à deux dimensions à échange anisotrope partent en général d'un hamiltonien de la forme :

$$\mathcal{H} = \sum_i \xi_i \, D[(S_i^z)^2 - S(S+1)/3] - \sum_{i>j} \xi_i \, \xi_j (2K_{ij} S_i^z S_j^z + 2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j) \qquad (5)$$

[Fujiwara, 15] où les ξ_i sont des variables aléatoires prenant les valeurs 0 et 1 avec une probabilité de x et 1 - x respectivement. Les paramètres d'échange anisotrope et isotrope K_{ij} et J_{ij} ainsi que le paramètre d'anisotropie cristalline D *étant considérés constants*. Les sommations se font en retenant uniquement les proches voisins. Les différentes théories se distinguent par les méthodes et les approximations mises en oeuvre lors de la diagonalisation de l'hamiltonien (5). On arrive alors à distinguer quelques familles de théories comme la CPA [Buyers et al, 16], la méthode des fractions continues [Fujiwara, 15], la méthode des moments [Fujiwara, 14] et des méthodes de simulation sur ordinateur [Wiltshire

et Hayes, 17]. Ces méthodes donnent une bonne description globale des excitations dans toute la zone de Brillouin et toute la gamme de dilution à l'exception de la CPA qui donne de mauvais résultats pour les concentrations intermédiaires, proches de la limite de percolation.

Une comparaison des prévisions de ces théories au centre de la zone de Brillouin avec nos résultats montre néanmoins un désaccord profond en ce qui concerne l'énergie du mode résonnant à x = 0, trop faible ($E \sim 10\ cm^{-1}$) [Fujiwara, 14] et la pente initiale du déplacement de la fréquence du mode : elle est généralement trop faible ($\sim -1,3$). En plus, toutes les théories prévoient une variation linéaire de l'énergie de l'excitation avec la dilution. Ceci n'est certainement pas le cas dans le système que nous avons étudié, ni dans $Fe_{1-x}Mn_xCl_2$ [Bertrand et al., 13] ,où la forte pente initiale s'atténue vers x = 0,3 et devient très faible pour les valeurs de x élevées. Seul $Fe_{1-x}Mg_xCl_2$ semble correspondre assez bien aux prévisions des modèles existants, ce qui permet aux auteurs ayant étudié ce système [Hayes et al., 16] de décrire la variation de l'énergie d'excitation dans toute la gamme de dilution par une droite :

$$E(x) = (1 - x).2.J_{eff}.S^2 + D \qquad (6)$$

où J_{eff} est un paramètre d'échange effectif, S = 1 et D l'anisotropie cristalline supposée constante.

Ce modèle de champ moyen décrit assez bien la variation de l'énergie d'excitation observée sur toute l'étendue de dilution utilisant les valeurs $J_{eff} = 4,9\ cm^{-1}$ et $D = 6,8\ cm^{-1}$ avec une pente réduite globale $d(\ln E)/dx = -0,6$. La valeur de D utilisée dans cet ajustage, correspondant à l'énergie d'excitation observée à $x \approx 1$, est parfaitement compatible avec celle que nous avons retenue au chapitre précédent (4, 2) pour $FeCl_2$ et l'hypothèse de la constance de D se vérifie a posteriori. Toutefois, la pente initiale suggérée par les énergies observées semble un peu plus forte. Si on se limite à des valeurs de x en-dessous de la limite de percolation, limite en tout cas du domaine d'existence d'excitations coopératives, une valeur de $J_{eff} = 6,2\ cm^{-1}$ semble mieux convenir. Cette valeur de J_{eff} est donc nettement plus élevée que celle attendue pour une variation selon une loi linéaire :

$$J_{eff} = 0,5.(g\ \mu_B\ H_A - D) = 4,2\ cm^{-1} \qquad (7)$$

Une tentative d'explication de la forte pente initiale dans $Fe_{1-x}Mn_xCl_2$ [Bertrand et al., 12] repose sur un modèle d'amas Ising dans lequel l'énergie de l'amas $E_c(r)$ en fonction du nombre r de voisins Mn^{2+} est donnée par :

$$E_c(r) = 2.(6 - r).J_1.S + 2.r.J'_1.S' \qquad (8)$$

S étant le spin effectif des Fe^{2+} (S = 1) et S' celui des Mn^{2+} (S' = 5/2). J_1 et J'_1 sont les paramètres d'échange entre proches voisins Fe^{2+} - Fe^{2+} et Fe^{2+} - Mn^{2+}. Le nombre de voisins r peut prendre les valeurs de 0 à 6. La probabilité de chaque entourage P(r, x), donc l'intensité relative de chacun des niveaux $E_c(r)$, dépend de la valeur de x :

$$P(r, x) = \frac{6!}{r!(6 - r)!} . x^r . (1 - x)^{6 - r} \qquad (9)$$

On obtient alors le barycentre des énergies d'excitation par :

$$E_m = \sum_r P(r, x).E_c(r) = 12.J_1S - (12.J_1S - 12.J'_1.S') . x \qquad (10)$$

E_m se déplace donc avec une pente :

$$p = - (12.J_1S - 12.J'_1S') \qquad (11)$$

Mise à part l'objection qu'un modèle d'amas à basse température et dans un cristal encore assez peu perturbé - un modèle, cherchant à décrire la pente initiale, est censé d'être valable même dans le cas limite de x = 0 - ne devrait être appliqué que pour les excitations en bord de zone, l'utilisation des paramètres appropriés au système $Fe_{1-x}Mn_xCl_2$:

- $12.J_1 = 27,7\ cm^{-1}$
- $12.J'_1 = 1,56\ cm^{-1}$
- $E(0) = 16,6\ cm^{-1}$ (observé à $\vec{k} = 0$)

} Tuchendler et al [18]

mène à une pente initiale d(lnE)/dx =-1,8, mais donne une fréquence à x = 0 beaucoup trop élevée (caractère bord de zone) : $E_c(0) = 27,7\ cm^{-1}$. L'écartement entre deux niveaux consécutifs est de :

$$\Delta E = 2.J_1.S + 2.J'_1.S' = 4,9\ cm^{-1} \qquad (12)$$

et devrait donner lieu à une forte structure qui n'a pas été observée.

Quelle est la raison pour laquelle les théories existantes décrivent bien la pente initiale dans un système (Fe : Mg) et échouent pour les deux autres systèmes (Fe : Cd, Fe : Mn) ?

Nous pensons que la raison est que tous les modèles existants sont des modèles à "dilution pure", c'est-à-dire qu'ils font l'hypothèse que le seul

effet de la substitution d'un ion de fer par un ion du diluant est de ne changer que le spin du site et l'importance de l'échange en fonction du nombre moyen de voisins. Or, nos investigations annexes du système Fe : Cd aux petits angles montrent bien que la substitution entraîne dans le cas du Cd^{2+} une distorsion du réseau, donc une variation des paramètres du réseau moyen.

Une analyse comparative des paramètres cristallins des composés $FeCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$ et $MnCl_2$ du tableau I montre que les réseaux de $FeCl_2$ et de $MgCl_2$ sont assez voisins dans leurs paramètres.

Composés	a_h Å	$3c_h$ Å	u/c_h °	d Å
$FeCl_2$	3,579	17,536	0,2543	2,772
$MgCl_2$	3,596	17,589	0,254	2,791
$CdCl_2$	3,854	17,457	0,25	2,910
$MnCl_2$	3,686	17,470	0,25	2,912

Tableau I : Paramètres cristallins de $FeCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$ et $MnCl_2$ à 300 K. u est la position des plans de Cl par rapport au plan de Fe et d est la distance entre deux plans de Cl enfermant un plan de Fe d'après Wyckhoff, [10].

On peut donc penser que la solution solide $Fe_{1-x}Mg_xCl_2$ ne subit que des très faibles distorsions dans toute la gamme de dilution et que l'anisotropie cristalline et les constantes d'échange intra- et interplans ne changent que très peu. Ceci est en gros vérifié par les résultats obtenus avec ce système. $CdCl_2$ et $MnCl_2$, par contre, ont des paramètres voisins, mais assez différents de $FeCl_2$. Notamment le paramètre planaire a_h et la distance des plans de Cl sont sensiblement plus élevés et on devrait s'attendre à des variations des paramètres D, J'_1, J_1 et J_2. Il est donc plausible que le mode résonnant dans les systèmes Fe : Cd et Fe : Mn montre un comportement comparable. Le fait que Mn^{2+} soit un ion magnétique n'a pas beaucoup d'importance, compte-tenu des résultats de Tuchendler et al. [18] qui montrent que les interactions Mn^{2+} - Fe^{2+} sont très faibles pour $x < 0,25$: $2J_{Mn-Fe}$(intraplan) = 0,26 cm^{-1}, $2J_{Mn-Fe}$ (interplan) = - 0,18 cm^{-1}.

Nous ne connaissons pas exactement comment D, J_1, J_2 et J'_1 dépendent des paramètres cristallins. Mais, nos propres résultats en IRL,en conjonction avec ceux des expériences sur $FeCl_2$ aux neutrons sous pression hydrostatique de Vettier et Yelon [19] et par absorption infrarouge,obtenus également sous pression hydrostatique, de Johnson et Sievers [20], vont nous permettre de rendre compte de la forte pente initiale du déplacement du mode AF.

Pour cela, nous allons d'abord simplifier l'expression donnant l'énergie du mode AF en fonction du champ d'anisotropie H_A et du champ d'échange H_E (chapitre 4.2.1). En faisant remarquer que $2H_E/H_A = 0,2 \ll 1$, nous pouvons écrire :

$$E^{AF} \approx g\,\mu_B(H_A^{AF} + H_E) \qquad (13)$$

Notre mesure du champ seuil H_s à la concentration x = 0,16 nous permet d'atteindre directement la valeur du champ d'échange à cette concentration (chapitre 5.3.2.) : $g\,\mu_B\,H_E = (1,2 \pm 0,1)\ cm^{-1}$. Utilisant cette valeur et celle pour x = 0, nous pouvons définir la pente relative de $H_E(x)$ sous l'hypothèse que H_E varie linéairement avec x : $d(\ln H_E)/dx = -1,2 \pm 0,1$. H_E (cf. chapitre 4.2., éq. 2) dépend du nombre moyen de voisins magnétiques dans les plans adjacents $\langle z'_1 \rangle$ et du paramètre d'échange interplans J'_1, tous les deux étant des fonctions de x :

$$g\,\mu_B.H_E = -2.\langle z'_1 \rangle (x)\ .\ J'_1(x) \qquad (14)$$

Si on admet que $\langle z'_1 \rangle$ varie comme x, la contribution à la pente par la variation du nombre de voisins, celle qui correspondrait à la "dilution" des ions magnétiques est donnée par :

$$d(\ln\langle z'_1 \rangle)/dx = -1 \qquad (15)$$

La pente de la variation du champ d'échange que nous avons observée est donc essentiellement due à la variation du nombre moyen de voisins. La contribution par la variation du paramètre d'échange J'_1 est faible et présente l'excédent de la pente mesurée par rapport à la pente (15) :

$$d(\ln J'_1)/dx = -0,2 \pm 0,1$$

Vu la faible incidence de la valeur du champ d'échange sur l'énergie du mode AF et sa faible contribution à la pente initiale, il nous semble raisonnable de chercher la cause de la valeur élevée de cette dernière dans la variation du champ d'anisotropie H_A. Reprenant l'expression de chapitre 4.2.3., on a :

$$g\,\mu_B\,H_A = D + \left(\frac{1}{\eta} - 1\right).2.\langle z\rangle.(J_1 + J_2 - J'_1) \qquad (16)$$

Nous allons faire les hypothèses simplificatrices suivantes :

- la contribution dominante à la pente initiale vient de $\langle z\rangle$ et de J_1, le nombre moyen de premiers voisins intraplans et leur échange ;
- J_1 est principalement dû à l'échange direct spin-spin et pas au superéchange à travers les voisins Cl^-. J_1 est alors essentiellement une fonction du paramètre cristallin a_h.

Avec ces hypothèses, nous pouvons dire que :

$$\frac{d(\ln E)}{dx} = \frac{d(\ln g\mu_B H_A)}{dx} = \frac{1}{g\mu_B H_A}\left(\frac{d(g\mu_B H_A)}{dp} \cdot \frac{dP}{da_h} \cdot \frac{da_h}{dx}\right)_{z=6} + \frac{d(\ln\langle z\rangle)}{dx} \qquad (17)$$

En faisant appel aux résultats d'absorption IRL sous pression hydrostatique dans $FeCl_2$ [Johnson et Sievers, 20], nous avons :

$$d(g\,\mu_B\,H_A)/dp\,\Big|_{z=6} = 0{,}54 \pm 0{,}05\ cm^{-1}kbar^{-1}$$

Utilisant en plus la détermination des paramètres cristallins de $FeCl_2$ en fonction de la pression hydrostatique faite aux neutrons [Vettier et Yelon, 19], nous avons :

$$dp/da_h = -\,413\ kbar\ A^{-1}$$

Supposant maintenant une variation du paramètre cristallin a_h selon la loi de Vegard $(da_h/dx) = c^{te}$), on obtient la valeur de la pente initiale

$$d(\ln E)/dx = -\,2{,}1$$

en assez bon accord avec nos résultats expérimentaux :

$$d(\ln E)/dx_{mesuré} = -\,1{,}8 \pm 0{,}2$$

5.3.4. Conclusion

L'étude du système magnétique dilué $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$ et sa comparaison avec des systèmes analogues présentant des différences (Fe : Mg) et des similitudes (Fe : Mn) de comportement du mode résonnant nous a permis de mettre en évidence l'influence de la variation des paramètres du réseau sur les paramètres d'échange magnétique et d'anisotropie cristalline. Il serait souhaitable de

disposer d'une théorie des systèmes dilués qui incorporerait cet aspect. L'utilisation d'une telle théorie, par exemple CPA modifiée dans ce sens, et de la méthode expérimentale très performante de la spectroscopie dans l'infrarouge lointain par transformée de Fourier pourrait alors donner des renseignements détaillés sur les mécanismes d'échange et de superéchange entre ions magnétiques en milieu cristallin.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 5

[1] S. LEGRAND
J. Crystal Growth, 35, 208-210 (1976).

[2] A. GUINIER
"Théorie & technique de la radiocristallographie", Dunod Ed., 572 (1956).

[3] B. BORIE
Acta Cryst., 10, 89-96 (1957).

[4] B. BORIE
Acta Cryst., 12, 280-282 (1959).

[5] K. HUANG
Proc. Roy. Soc., A 190, 102-117 (1947).

[6] C.R. HOUSKA et B.L. AVERBACH
J. Appl. Phys., 30, N° 10, 1532-1534 (1959).

[7] D.T. KEATING
Communication privée (1965).

[8] E. DARTYGE
Thèse 3ème Cycle, Orsay, (1966).

[9] P. MEYER
Séminaire à l'Institut de Physique Théorique, RWTH Aix-la-Chapelle,
"Diffusion des rayons X et défauts ponctuels", (1966).

[10] R.W.G. WYCKHOFF
Crystal Structures, Vol 1, 2ème éd., J. Wiley and Sons, p. 272, (1964).

[11] M.F. SYKES et J.W. ESSAM
Phys. Rev., 133, N° 17, 310-315 (1964).

[12] W. HAYES, P.J. WALKER et M.C.K. WILTSHIRE
J. Phys. C : Solid State Physics, 9, L255-258 (1976)

[13] D. BERTRAND, A.R. FERT, J. MAGARIÑO, J. TUCHENDLER & S. LEGRAND
J. Phys. C : Solid State Phys., 13, 5165-5175 (1980).

[14] T. FUJIWARA
J. Phys. C : Solid State Phys., 10, 5035-5041 (1977).

[15] T. FUJIWARA
J. Phys. C : Solid State Phys., 10, 1039-1050 (1977).

[16] W.J.L. BUYERS, D.E. PEPPER et R.J. ELLIOTT
J. Phys. C : Solid State Phys., 5, 2611-2628 (1972).

[17] M.C.K. WILTSHIRE et W.J. HAYES
J. Phys. C : Solid State Phys., 11, 3701-3713 (1978).

[18] J. TUCHENDLER, J. MAGARIÑO, D. BERTRAND et A.R. FERT
J. Phys. C : Solid State Phys., 13, 233-240 (1980).

[19] C. VETTIER et W.B. YELON
J. Phys. Chem. Solids, 36, 401-405 (1975).

[20] K.C. JOHNSON et A.J. SIEVERS
Phys. Rev. B, 7, N° 3, 1081-1083 (1973).

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous n'avons pas seulement fait la somme en quelque sorte de notre travail entrepris depuis plusieurs années, aspect évident de toute thèse, mais aussi tenté d'apporter quelques contributions nouvelles aux connaissances concernant l'ion Fe^{2+} placé dans des environnements cristallins différents:

- l'ion isolé dans une matrice de symétrie cubique ($MgO:Fe^{2+}$),
- l'ion isolé et l'interaction de paires d'ions sous l'influence d'une distorsion trigonale du champ cristallin ($CdCl_2:Fe^{2+}$),
- l'interaction collective d'ions Fe^{2+} dans le composé planaire $FeCl_2$.

Il nous semble important d'attirer ici l'attention sur le fait que nos contributions dans ces trois domaines ont été rendues possibles par les bonnes performances de l'appareillage que nous avons mis au point en collaboration avec D.Petitgrand. Le volume des deux chapitres techniques, relativement élevé par rapport aux chapitres traitant de nos résultats d'expériences et de leur interprétation, s'explique par le fait que nous voulions donner:

- une analyse de la méthode de transformée de Fourier appliquée à la spectroscopie d'absorption à grande longueur d'onde dans les solides. Cette analyse préalable (ch.1) s'avère nécessaire si on veut tirer le meilleur profit de la méthode.
- des détails, voire des recettes, de la construction de notre appareil (ch.2). Les choix technologiques qui ont été faits se fondent sur les conclusions du chapitre 1.

Que ces deux chapitres soient un guide pratique à la construction d'instruments similaires.

Les premiers niveaux excités de l'ion Fe^{2+} dans MgO sont affectés par l'effet Jahn-Teller dynamique. La conséquence la plus spectaculaire de cette interaction de Fe^{2+} avec les phonons de la matrice est l'abaissement des premiers niveaux excités (Γ_3, Γ_4) à la moitié de leur valeur théorique ($2\lambda \simeq 200\ cm^{-1}$). Ce rapprochement affecte également la valeur du facteur de Landé de l'état fondamental. Nos mesures précises du déplacement des niveaux Γ_3 et Γ_4 par rapport au niveau fondamental Γ_5 nous ont permis:

- de vérifier la théorie,spécifique de ce problème, élaborée par Ham et al. [17, ch.3]
- de fixer les limites du taux de covalence de la matrice MgO: 5 à 10%.

Les ions Fe^{2+}, de concentration p, substitués aux ions Cd^{2+} dans la matrice $CdCl_2$, peuvent se repartir statistiquement en ions isolés et en arrangements à deux ions voisins, trois ions voisins ou plus; leurs nombres dépendant de la valeur de p. La matrice $CdCl_2$, principalement de symétrie cubique, comporte une faible distorsion trigonale. Cette anisotropie lève la dégénérescence de l'état fondamental de Fe^{2+}, produisant un doublet et un singulet. La distance entre doublet et singulet, D, est une mesure de l'anisotropie cristalline. Les niveaux d'énergie des arrangements à n voisins Fe^{2+} sont en plus affectés par l'échange magnétique, également anisotrope. Nous avons calculé les premiers de ces niveaux dans le cas n=2 ainsi que les intensités relatives des raies dues à l'ion isolé et aux paires d'ions en fonction de la concentration p. Ces résultats théoriques permettent d'identifier les raies d'absorption dans les spectres que nous avons observés à deux concentrations p différentes (p=0,02 et P=0,3). Cette identification, basée aussi bien sur la position des raies que sur leur intensité relative, nous a permis de chiffrer la valeur du paramètre d'anisotropie cristalline: $D(CdCl_2:Fe^{2+}) = 5,0\pm0,1\ cm^{-1}$.

Les excitations magnétiques collectives (modes résonnants AF et FM) dans $FeCl_2$ ont depuis longtemps intéressé les chercheurs. Néanmoins, nous avons pu donner, par nos mesures de la fréquence du mode en phase antiferromagnétique et en phase paramagnétique saturée, un jeu cohérent des paramètres de l'hamiltonien de ce système ainsi que la valeur du facteur spectroscopique du mode FM: $g_{//}^{PS} = 3,8 \pm 0,2$.

Nos expériences à température plus élevée ($1,4 \leq T \leq 18$ K) ont mis en évidence la localisation progressive des excitations. Nous avons observé:

- l'apparition d'un magnon localisé dans la plage de températures comprises entre 7 et 11 K environ. Cette excitation a été prévue par la théorie d'Alben [12, ch.4]
- l'apparition de structures de plus en plus riches au-dessus de 11 K.

Nous avons donné une interprétation de ce phénomène en développant un modèle d'excitations d'amas de proches voisins. Ce modèle, sûrement trop simple, décrit bien le spectre observé à la température de 18 K.

Passant du désordre d'origine thermique à celui d'origine substitutionnelle, nous avons étudié le système dilué $Fe_{1-x}Cd_xCl_2$. Les phénomènes observés par nous sont qualitativement en accord avec les théories des systèmes désordonnés:

- diminution de l'énergie du mode AF en fonction de la dilution
- apparition d'un mode localisé à plus basse énergie que celle du mode AF, pour des concentrations x de diluant comprises entre 0,04 et 0,16.

L'accord quantitatif entre nos mesures et les prévisions des théories est néanmoins assez mauvais. En particulier, non seulement la variation de l'énergie du mode AF n'est pas linéaire en fonction de la dilution x, mais aussi sa pente initiale est largement supérieure à celle attendue par la théorie. Nos calculs de la pente initiale, s'appuyant sur les résultats obtenus sous pression hydrostatique, rapportés par Vettier et Yelon ainsi que par Johnson et Sievers [18 et 19, ch.5], ont montré l'influence très importante de la variation des paramètres cristallins lors de la dilution. Une amélioration des théories actuelles devrait obligatoirement en tenir compte.

RECAPITULATION GENERALE

DES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION

[1] H.R.LEIDER et D.N.PIPKORN
Phys.Rev.,165, N°2, 494-500, (1968)

[2] W.LOW et M.WEGER
Phys.Rev., 118, N°5, 1119-1130, (1960)

[3] F.S.HAM
Phys.Rev., 138, N°6A, 1727-1740, (1965)

[4] F.S.HAM
Phys.Rev., 160, N°2, 328-333, (1969)

[5] F.S.HAM, W.M.SCHWARZ et M.C.M.O'BRIEN
Phys.Rev., 185, N°2, 584-567, (1969)

[6] E.L.WILKINSON, R.L.HARTMAN et J.G.CASTLE
Phys.Rev., 171, 299-301, (1968)

[7] K.ONO, A.ITO et T.FUJITA
J.Phys.Soc.Japan, 19, N°11, 2119-2126, (1964)

[8] P.CARRARA
Thèse, ORSAY (1968)

[9] W.B.YELON et R.J.BIRGENEAU
Phys.Rev.B, 5, N°7, 2615-2621, (1972)

[10] I.S.JACOBS, S.ROBERTS et P.E.LAWRENCE
J.Appl.Phys., 36, 1197-1198, (1965)

[11] R.ALBEN
J.Phys.Soc.Japan, 26, N°2, 261-278, (1969)

[12] T.FUJIWARA
J.Phys.C:Solid State Phys., 10, 5035-5041, (1977)

[13] T.FUJIWARA
J.Phys.C:Solid State Phys., 10, 1039-1050, (1977)

[14] W.J.L.BUYERS, D.E.PEPPER et R.J.ELLIOTT
J.Phys.C:Solid State Phys., 5, 2611-2628, (1972)

[15] M.C.K.WILTSHIRE et W.HAYES
J.Phys.C:Solid State Phys., 11, 3701-3713, (1978)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1

[1] M.L. FORMAN, W.H. STEEL et G.A. VANASSE
J. Opt. Soc. Am., 56, N° 1, 59-63 (1966).

[2] I.J. GOOD
J. Roy. Statis. Soc., ser. B 20, 361-372 (1958).

[3] J.W. COOLEY et J. W. TUKEY
Math. Comp., 19, N° 90, 297-301 (1965).

[4] J. CONNES
The Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy (1971),
éd. G.A. Vanasse, A.T. Stair Jr. et D.J. BAKER.

[5] A.S. FILLER
J. Opt. Soc. Am., 54, N° 6, 762-767 (1964).

[6] J.F. KAISER et W.A. REED
Rev. Sci. Inst., 48, N° 11, 1447-1457 (1977).

[7] C.E. SHANNON
Bell. Syst. Tech. J., 27, N°3, 379-423 (1948)
et 27, N°4, 623-657 (1948).

[8] J. CONNES
Rev. Opt., 40, 45, 116, 171, 231 (1961).

[9] E.H. PUTLEY et D.H. MARTIN
Spectroscopic Techniques for Far Infrared, Submillimetre and Millimetre Waves, Ch. 4 Detectors. D.H. Martin Ed., North Holland (1967).

[10] P.W. KRUSE, L.D. Mc GLAUCHLIN et R.B. Mc QUISTAN
Elements of Infrared Technology, Ch. 7.4 : Sources of Noise in Semiconductors, John Wiley, Ed., (1962).

[11] H. SAKAI
Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy 1970 , AFCRL-71-0019, Special Reports, n° 114, 19-41 (1971).

[12] P. FELLGETT
J. de Phys. Coll., C2, 28, suppl. au n° 3-4, 165-171 (1967).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2

[1] P. MEYER et P. LAGARDE
J. Phys., 37, N° 12, 1387-1390 (1976).

[2] J. BOHDANSKY
Z. Phys., 149, 383 (1957).

[3] M.F. KIMMIT
Roy. Radar Estab. Techn. Note N° 716 (1965)

[4] E.K. PLYLER, D.J.C. YATES et H.A. GEBBIE
J. Opt. Soc. Am., 52, 859 (1962).

[5] M.J.E. GOLAY
Rev. Sci. Instrum., 18, 347 (1947).

[6] S. ZWERDLING R.A. SMITH et J.P. THERIAULT
IR.Phys., 8, 271-336 (1968).

[7] A. HADNY, P. STRIMER et R. THOMAS
Nouv. Rev. Opt. Appl., 2, N° 6, 379-388 (1971).

[8] T.G. BLANEY
J. Phys. E, Sci. Instrum., 11, 856-881 (1978).

[9] G.W. CHANTRY, H.M. EVANS, J.W. FLEMING et H.A. GEBBIE
I.R. Phys., 9, 31 (1969).

[10] P.W. KRUSE, L.D. Mc GLAUCHLIN et R.B. Mc QUISTAN
Elements of Infrared Technology, ch. 8, 265, John Wiley (1963).

[11] E.H. PUTLEY
Proc. Phys. Soc. (London), 73, 280 (1959).

[12] E.H. PUTLEY
Proc. IEEE, 51, 1412 (1963).

[13] H. FRITSCHE et M. CUEVAS
Phys. Rev., 119, 1238 (1960).

[14] R.C. JONES
J. Opt. Soc. Am., 43, N° 1, 1-14, (1953).

[15] J.W. COOLEY et J.W. TUKEY
Math. Comput., 19, N° 90, 297 (1965).

[16] M.G. BALDECCHI et B. MELCHIORRI
I.R. Phys., 13, 189 (1973).

[17] P. MEYER et D. PETITGRAND
Rev. Phys. Appl., 11, 661-664 (1976).

[18] C. CORSI, G. DALL'OGLIO, G. FANTONI et F. MELCHIORRI
I.R. Phys., 13, 253-272 (1973).

[19] Y. NAKAGAWA et H. YOSHINAGA
Japon J. Appl. Phys., 9, N° 1, 125-131 (1970).

[20] N. CORON, G. DAMBIER, J. LEBLANC et J.P. MOALIC
Rev. Sci. Instrum., 46, N° 4, 492-494 (1975).

[21] J.V. RADOSTIZ, I.G. NOLT, P. KITTEL et R.J. DONNELLY
Rev. Sci. Instrum., 49, N°1, 86-88 (1978).

[22] H.D. DREW et A.J. SIEVERS
Appl. Opt., 8, N° 10, 2067-2071 (1969).

[23] J. CLARKE, G.I. HOFFER, P.L. RICHARDS et N.H. YEH
J. Appl. Phys., 48, N° 12, 4865-4879 (1977)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3

[1] R.W.J. WYCKOFF
Crystal Structures, Vol 1, 2ème éd., J. Wiley and Sons, p. 268, 270-272 (1964).

[2] P. CARRARA
Thèse, Orsay (1968).

[3] K. ONO, A. ITO et T. FUJITA
J. Phys. Soc. Japan, 19, N° 11, 2119-2126 (1964).

[4a] W. LOW et M. WEGER
Phys. Rev., 118, N° 5, 1119-1130 (1960).

[4b] W. LOW et M. WEGER
Phys. Rev., 118, N° 5, 1130-1136 (1960).

[5] A. ABRAGAM et B. BLEANEY
Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford (1970).

[6] E.L. WILKINSON, R.L. HARTMAN et J.G. CASTLE
Phys. Rev., 171, 299-301 (1968).

[7] R.G. LEISURE et D.J. BOLEF
Phys. Rev. Lett., 19, 957-960 (1967).

[8] G.D. JONES
Phys. Rev., 155, N° 2, 259-261 (1967).

[9] H.R. LEIDER et D.N. PIPKORN
Phys. Rev., 165, N° 2, 494-500 (1968).

[10] R.B. FRANKEL, J. CHAPPERT, J.R. REGNARD, A. MISETICH et C.R. ABELEDO
Phys. Rev. B, 5, N° 7, 2469-2474 (1972).

[11] I.P. MORTON et M.F. LEWIS
Phys. Rev. B, 3, N° 2, 552-559 (1970).

[12] J.Y. WONG
Phys. Rev., 168, N° 2, 337-340 (1968).

[13] P. MEYER, M. REGIS et Y. FARGE
Phys. Lett., 48 A, N° 1, 41-42 (1974).

[14] A. HJORTSBERG, B. NYGREN, J.T. VALLIN
S.S. Comm., 16, 105-107 (1975).

[15] F.S. HAM
Phys. Rev., 138, N° 6A, 1727-1740 (1965).

[16] F.S. HAM
Phys. Rev., 160, N° 2, 328-333 (1969).

[17] F.S. HAM, W.M. SCHWARZ et Mary C.M. O'BRIEN
Phys. Rev., 185, N° 2, 548-567 (1969).

[18] G. PECKHAM
Proc. Phys. Soc., 90, 657-670 (1967).

[19] J. KANAMORI
Prog. Theor. Phys., 20, 890 (1958).

[20] S. HAUTECLER, J. KONSTANTINOVIC, D. CRIBIER et B. JACROT
Compte-Rend., 254, 1026 (1962).

[21] C. TRAPP, D. SMITH et R. JOHNSON
J. Chem. Phys., 55, N° 11, 5195-5198 (1971).

[22] T.E. FREEMAN et G.D. JONES
Phys. Rev., 182, N° 2, 411-415 (1969).

[23] W. JOHNSTONE, D.J. LOCKWOOD et G. MISCHLER
J. Phys. C : Solid State Physics, 11, 2147-2164 (1978).

[24] M.D. STURGE
Solid State Physics, F. Seitz et D. Turnbull, ed.
Academic Press New York, 20, (1967).

[25] W. HAYES, P.J. WALKER et M.C.K. WILTSHIRE
J. Phys. C : Solid State Physics, 9, 255-258 (1976).

[26] D. PETITGRAND et P. MEYER
J. Phys., 37, 1417-1422 (1976).

[27] M.C.K. WILTSHIRE et W. HAYES
J. Phys. C : Sol. State Phys., 11, 3701-3713 (1978).

[28] R.J. BIRGENEAU, W.B. YELON, E. COHEN et J. MAKOVSKY
Phys. Rev. B, 5, N° 7, 2607-2615 (1972).

[29] J. BERTRAND, A.R. FERT et J. GELARD
J. Phys., 35, 385-391 (1974).

[30] R. ALBEN
J. Phys. Soc. Japan, 26, N° 2, 261-278 (1969).

[31] C. VETTIER et W.B. YELON
Phys. Rev. B, 11, N° 11, 4700-4710 (1975).

[32] D. BERTRAND, A.R. FERT, J. MAGARIÑO, J. TUCHENDLER et S. LEGRAND
J. Phys. C : Sol. State Phys., 13, 5165-5175 (1980).

[33] J.B. WILD et P. DAY
J. Phys. C : Sol. State Phys., 10, 4079-4088 (1977).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4

[1] M.K. WILKINSON, J.W. CABLE, E.O. WOLLAN et W.C. KOEHLER
Phys. Rev., 113, N° 2, 497-507 (1959).

[2] J. LANDAU
Phys. Z. (URS), 4, 675 (1933).

[3] F. KEFFER
Handbuch der Physik, XVIII/2. Springer New York (1966) (H.P.J. Wijn, Ed).

[4] D. PETITGRAND et P. MEYER
J. Phys., 37, 1417-1422 (1976).

[5] R.J. BIRGENEAU, W.B. YELON, E. COHEN et J. MAKOVSKY
Phys. Rev. B, 5, N° 7, 2607-2115 (1972).

[6] P. CARRARA
Thèse, Orsay (1968).

[7] Y. BERTRAND, A.R. FERT et J. GELARD
J. Phys., 35, 385-391 (1974).

[8] C. VETTIER
Thèse, Grenoble (1975).

[9] J.A. NASSER
J. Phys. Chem. Sol., 34, 2247-2256 (1973).

[10] D. PETITGRAND
Thèse, Orsay (1978).

[11] I.S. JACOBS, S. ROBERTS et P.E. LAWRENCE
J. Appl. Phys., 36, 1197-1198 (1965).

[12] R. ALBEN
J. Phys. Soc. Japan, 26, N° 2, 261-278 (1969).

[13] A.R. FERT, J. LEOTIN, J.C. OUSSET, P. CARRARA et S. ASKENAZY
Sol. St. Comm., 18, N° 3, 327-329 (1976).

[14] J.F. DILLON Jr, E. YI CHEN et H.J. GUGGENHEIM
S.S. Comm., 16, 371-374 (1975).

[15] J.F. DILLON Jr, E.YI CHEN, H.J. GUGGENHEIM et R. ALBEN
Phys. Rev. B, 15, N° 3, 1422-1426 (1977).

[16] F. KEFFER et C. KITTEL
Phys. Rev., 85, N° 2, 329-337 (1952).

[17] W.B. YELON et R.J. BIRGENEAU
Phys. Rev. B, 5, N° 7, 2615-2621 (1972).

[18] W.B. YELON et C. VETTIER
J. Phys. C : Sol. St. Phys., 8, 2760 (1975).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 5

[1] S. LEGRAND
J. Crystal Growth, 35, 208-210 (1976).

[2] A. GUINIER
"Théorie & technique de la radiocristallographie", Dunod Ed., 572 (1956).

[3] B. BORIE
Acta Cryst., 10, 89-96 (1957).

[4] B. BORIE
Acta Cryst., 12, 280-282 (1959).

[5] K. HUANG
Proc. Roy. Soc., A 190, 102-117 (1947).

[6] C.R. HOUSKA et B.L. AVERBACH
J. Appl. Phys., 30, N° 10, 1532-1534 (1959).

[7] D.T. KEATING
Communication privée (1965).

[8] E. DARTYGE
Thèse 3ème Cycle, Orsay, (1966).

[9] P. MEYER
Séminaire à l'Institut de Physique Théorique, RWTH Aix-la-Chapelle,
"Diffusion des rayons X et défauts ponctuels", (1966).

[10] R.W.G. WYCKHOFF
Crystal Structures, Vol 1, 2ème éd., J. Wiley and Sons, p. 272, (1964).

[11] M.F. SYKES et J.W. ESSAM
Phys. Rev., 133, N° 17, 310-315 (1964).

[12] W. HAYES, P.J. WALKER et M.C.K. WILTSHIRE
J. Phys. C : Solid State Physics, 9, L255-258 (1976)

[13] D. BERTRAND, A.R. FERT, J. MAGARIÑO, J. TUCHENDLER & S. LEGRAND
J. Phys. C : Solid State Phys., 13, 5165-5175 (1980).

[14] T. FUJIWARA
J. Phys. C : Solid State Phys., 10, 5035-5041 (1977).

[15] T. FUJIWARA
J. Phys. C : Solid State Phys., 10, 1039-1050 (1977).

[16] W.J.L. BUYERS, D.E. PEPPER et R.J. ELLIOTT
J. Phys. C : Solid State Phys., 5, 2611-2628 (1972).

[17] M.C.K. WILTSHIRE et W.J. HAYES
J. Phys. C : Solid State Phys., 11, 3701-3713 (1978).

[18] J. TUCHENDLER, J. MAGARIÑO, D. BERTRAND et A.R. FERT
J. Phys. C : Solid State Phys., 13, 233-240 (1980).

[19] C. VETTIER et W.B. YELON
J. Phys. Chem. Solids, 36, 401-405 (1975).

[20] K.C. JOHNSON et A.J. SIEVERS
Phys. Rev. B, 7, N° 3, 1081-1083 (1973).